ÜBER EINIGE
ERDOELE AUS BORNEO

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ERICH SCHEELE

AUS BREMEN.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1908.

ÜBER EINIGE
ERDOELE AUS BORNEO

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ERICH SCHEELE

AUS BREMEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *C. Schmidt*.

Basel, den 4. November 1907.

Prof. Dr. Fr. Zschokke,
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. *Rudolf Nietzki,* Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* und Herrn Prof. Dr. *C. Schmidt* für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Basel, im November 1907.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0128

Einleitung.

In der Hauptsache besteht hinsichtlich der Auffassung über die Bildung des Erdöls der prinzipielle Unterschied, dass man von der einen Seite den Aufbau des Erdöls auf unorganische Substanzen zurückführt, während auf der andern Seite dafür die organischen, die Reste von vegetabilischen und animalischen Gebilden herangezogen werden.

Die Ansicht, dass das Erdöl aus unorganischen Substanzen entstanden sei, wurde zuerst von Berthelot[1]) ausgesprochen. Letzterer fusst auf Daubrée's Anschauung, wonach der Kern der Erde aus freien Alkalimetallen bestehe. Nach Berthelot soll das Erdöl durch Einwirkung von Kohlensäure auf die im Innern der Erde befindlichen, freien Alkalimetalle entstanden sein, er nahm an, dass sich zunächst Acetylsäuren bildeten, sie gaben dann mit Wasserdampf Acetylene und dann durch Kondensation aromatische Kohlenwasserstoffe; durch weitere Wasserstoffaufnahme der Acetylene entstanden Olefine und Paraffine.

Mendelejeff[2]) geht von der Hypothese aus, nach welcher das Erdinnere aus einem Kern feuerflüssiger Metallkarbide, der Hauptsache nach aus Eisenkarbid bestehe. Er nimmt an, dass durch Risse und Spalten, die sich beim Heben der Gebirgsmassen gebildet haben, Wasserdampf zum glühenden Kohlenstoffeisenkern vorgedrungen sei und dass dann die Dämpfe, wie folgende Gleichung zeigt, die Kohlenwasserstoffe bildeten:

$$2\ C\ Fe + 3\ H_2\ O = Fe_2\ O_3 + C_2\ H_6$$

Vom chemischen Gesichtspunkte lassen sich gegen diese Hypothesen keine prinzipiellen Einwendungen machen, umsoweniger, da durch Sabatier und Senderens[3]) nachgewiesen wurde,

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. IV. 9. 483 (Dez. 1866). Le pétrole par Henry Deutsch (Bibliothèque des sciences et de l'industrie Paris).

[2]) Sitzung der russ. chem. Gesellschaft 13. 25. Jan. 1877. Ber. der Deutsch chem. Ges. X. 22.

[3]) Compt. rend. 132, 210, 1901; Oester. chem. techn. Zeitg. No. 21. 1901.

dass Acetylen plus Wasserstoff bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Art bilden kann.

So viele Gründe sprachen jedoch gegen diese Anschauungen, dass sie heute, ebenso wie alle übrigen Theorien der Erdölbildung aus unorganischen Substanzen, mehr in den Hintergrund getreten sind.

Vor allem erwähnt Zaloziecki dagegen, dass das Wasser nur so weit nach innen vordringen kann, als die Erdkruste fest ist. Ein weiteres Vordringen ist undenkbar. Das Erdöl findet sich nur ganz vereinzelt in Eruptiv-Gesteinen, in welchen nach der Mendelejeff'schen Hypothese das von unten empordestillierende Petroleum sich zu allererst niederschlagen und ansammeln müsste. Nach der Mendelejeff'schen Hypothese wäre anzunehmen, dass sich das Petroleum derart trennen müsste, dass die schwerflüchtigen Bestandteile weiter unten, die leichter flüchtigen in höheren Schichten sich vorfänden, wogegen eher ein umgekehrtes Verhältnis besteht.

In allen bis jetzt erschlossenen Erdöllagern ist das Petroleum fast ausnahmslos in Begleitung von Salzwasser, das gewöhnlich marinen Ursprungs ist, vorgefunden worden.[1]) Hierfür, sowie für das Vorkommen des Stickstoffs im Petroleum vermag die Mendelejeff'sche Hypothese keine Erklärung zu geben.

Die Mehrzahl der Forscher vertritt die Hypothese, nach welcher die Erdölbildung auf den Abbau von organischen Substanzen zurückzuführen sei. Auch hier gab es verschiedene Ansichten, einige Forscher suchten das Material für die Erdölbildung in der Tierwelt, hingegen nahmen wieder andere die Pflanzen als das Ausgangsmaterial an, andere wieder führten die Erdölbildung je nach der Bedingung teils auf pflanzlichen und teils auf tierischen Ursprung zurück.

Gegen die Pflanzenhypothesen erwähnt Engler folgendes[2]): Die Cellulose enthält ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und zwar in dem Verhältnis, wie es zur Wasserbildung notwendig ist. In der Tat wird bei langsamer Zersetzung von Pflanzen der grösste Teil des Sauerstoffs mit der entsprechenden Menge

[1]) Ochsenius, Deutsche geolog. Ges. 33, 510; Monogr. du Petr. Bucarest 1897; Dingl. Pol. I. 265, 563.

[2]) Dissertation Alexander Flachs, Basel 1902, Seite 9.

Wasserstoff als Wasser abgespalten und als Rückstand bleibt Kohle. Bei rascher destructiver Destillation entsteht neben Kohle und zurücktretenden Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich eine Menge von wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen, Phenolen etc., Produkten, die dem Erdöl durchaus nicht ähnlich sind. Ferner sind in erdölhaltigen Schichten oder im Erdöl selbst kaum je kohlige Rückstände aufgefunden worden. Es ist daher anzunehmen, dass für die Bildung des Erdöls im Grossen der Prozess der Destillation von Pflanzenresten nicht ernstlich in Betracht kommen kann. Die Möglichkeit einer Mitwirkung von Pflanzensubstanz im anderen Sinne z. B. einer Umwandlung von Pflanzenfetten, Harzen u. s. w. in Erdöl wird von Engler nicht in Abrede gestellt. Er bestreitet jedoch, dass ein solcher Prozess irgendwie einen hervorragenden Anteil an der Erdölbildung gehabt haben könne.

Höfer[1]) machte solche Bedenken besonders aus geologischen Gründen geltend, indem er darauf hinwies, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen Steinkohlenflötzen und Petroleumlagern nicht besteht.

In Pennsylvanien gehört die Erdölbildung der devonischen Zeit an, während die Bildung der Steinkohlen erst in der darauf folgenden Karbonzeit stattgefunden hat. Ein Zusammenhang zwischen Steinkohle und Petroleumvorkommen liess sich nirgends nachweisen.

Die Hypothese der Erdölbildung aus animalischen Substanzen fand ihre hauptsächlichste Stütze in den Arbeiten Englers[2]). Auch Höfer trat mit entscheidenden geologischen Gründen für dieselbe ein[3]).

Nach Engler[4]) fand die Bildung des Erdöls durch Druck und Wärme oder nur durch Druck, aus den angehäuften Tierkadavern in zwei von einander getrennten Phasen statt. Zuerst unterlagen die stickstoffreichen Eiweissstoffe der Fäulnis, hierbei

---

[1]) Höfer, das Erdöl I, Seite 108.

[2]) Berliner Ber. 21, 1816; 22, 592; 26, 1449; 28, 2501; 30,2358, 23. 7. Chem. Ind. 1895 No. 1 u. 2, 1902 No. 3. — Zeitschr. für ang. Chemie 1901 No. 36, 37. — Chem. Ztg. 1901, No. 99.

[3]) Das Petroleum Nordamerikas. Ausstellungsbericht 1877, 73. — Berg- und Hütten-Zeitung 1877, 311. — Chem. Zeitung 15. April 1891, 1230.

[4]) Berichte 21, 1816; 22, 592.

entwich der grösste Teil des Stickstoffs als Ammoniak oder wurde in leicht flüchtige Amidoverbindungen übergeführt. Das zurückbleibende Fett wurde durch Wasser unter Mitwirkung des Druckes verseift und bildete im Laufe der Zeit das Erdöl.

Mit Hilfe der seiner Zeit allgemein bekannt gewordenen Druckdestillation gelang es Engler, tierische Substanz, wie Fische und Fischthran aus dem Menhadenfisch, in ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen überzuführen, welches sich von dem natürlichen Erdöl durch einen äusserst hohen Stickstoffgehalt unterschied. Bei dem entscheidenden zweiten Versuche unterwarf Engler anstatt tierischer Substanz nur das Fett derselben der Druckdestillation. Das auf diese Weise erhaltene Destillat, welches geradezu als künstliches Petroleum bezeichnet werden darf, unterschied sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften im Wesentlichen nicht von den nordamerikanischen Erdölen.

Vielfach wurde die Möglichkeit der erforderlichen Massenansammlungen von Tierresten in Frage gestellt.

Durch abwechselndes Heben und Senken des Bodens können ganze Buchten vom Meere abgeschnitten werden und zur allmählichen Entwicklung einer spezifischen Fauna durch Veränderung des Salzgehaltes des Wassers gezwungen werden, bei einem plötzlichen Wiedereintritt des Seewassers findet dann eine Tötung der gesamten Lebewesen statt. Diese Auffassung wird vertreten von Ochsenius[1]) Schmidt[2]) und Andrussow[3]).

Im roten Meere, wo das Tierleben aussergewöhnlich reich entwickelt ist, wurde bereits häufiger beobachtet, dass die Oberfläche des Wassers mit einer teerhaltigen Masse bedeckt ist. In der Bucht von Karabugas, die am östlichen Ufer des Kaspischen Meeres umgeben von der wasserlosen Turkmenensteppe liegt, vollzieht sich noch heute, (nach den Angaben von Engler[4]) Schmidt[5]) Kusnetzow[6]) das Naturspiel der Massenablagerung

[1]) Deutsch. Geol. Ges. 33, 510; Natur 1882 No. 29; Chem. Zentralbl. 1891, 1, 769; II. 363; Chem. Ztg. 1891, 15, 935, 1203, 1735, 1866.
[2]) Geol. Zeitschr. Sonderabdr. 1898.
[3]) K. K. geolog. R. 42, 361. Naturwissenschaftl. Wochenschrift 8.
[4]) Ber. der deutsch chem. Gesellschaft 33, 1, 14.
[5]) Geogr. Zeitschr. Leipzig 1898.
[6]) Zeitschrift für prakt. Geologie 1898, S. 26.

von Fischleibern als eine Folge von Konzentrationsdifferenzen.

Die Bucht ist mit dem Kaspischen Meere nur durch einen seitlichen 100—500 Meter breiten Kanal verbunden. Das fortwährend vom Kaspischen Meere in die Bucht durch Niveauschwankungen einströmende Wasser verdampft hier rasch und die mitgerissene Lebewelt wird sowohl durch die Temperaturunterschiede beider Seen, wie durch die nachträgliche vermehrte Salzkonzentration in der Bucht vernichtet.

Stahl-Warschau sowie Krämer und Spikler[1]) betrachteten die Diatomeen (Bacillariaceen) für die ursprünglich Petroleum bildenden Organismen.

Ochsenius bezeichnet als Urmaterial für die Petroleumbildung die Leiber von Fischen und Sauriern u. s. w., die nach ihrem Absterben unmittelbar durch mächtige Ueberschwemmungen, Verschlämmung oder vulkanische Aschenregen begraben worden seien. Demgegenüber behauptet Stahl, dass in den von ihm untersuchten naphtaführenden Formationen derartige gewichtige Katastrophen nirgends nachzuweisen gewesen seien. Nach seinen Untersuchungen nimmt er vielmehr an, dass für die Naphtabildung nicht sowohl Fett oder Thran, sondern überhaupt eine Anhäufung von organischer Masse unter einem gewissen Druck, vielleicht auch unter erhöhter Temperatur, jedenfalls bei Abschluss der atmosphärischen Luft zur Erzeugung des Petroleums erforderlich waren. Nach seinen Angaben bestehen die Petroleum führenden Tertiärschichten in Transkaspien und im Kaukasus aus kalkig-sandigen, teilweise mit Salz imprägnierten Mergeln, schwarzem, bituminösem Schieferton mit Einlagerung von Sphärosideriten, fetten Tonen und Sandsteinen. Das ganze Gebiet scheint, durch säkuläre Hebungen und Senkungen bald überschwemmt, bald trocken gelegt worden zu sein. Wie auch heute noch in den Kirgisensteppen, blieben grössere und kleinere Seen vom Meere abgeschnitten, in denen sich dann durch das Absterben der Lebewesen die sogenannten schwarzen Salzschlämme bildeten. Diese sporadischen Diatomeenablagerungen werden in den Naphtaschichten durch die bereits erwähnten feinblätterigen Schiefertone gekennzeichnet; diese Schichten können selbst die in

[1]) Chem. Zeitung 1899, No. 15.

ihnen gebildete Naphta enthalten. Dagegen befindet sich die heutzutage über oder unter den Schiefertonen erbohrte Naphta nicht mehr auf ihrer ursprünglichen, sondern bereits auf sekundärer Lagerstätte.

Auch späterhin hielt Stahl[1]) an seiner Ansicht fest; er betont dabei ausdrücklich, dass vorwiegend tierische Organismen und unter diesen wieder die niederen, die Urmaterialien für die Petrolea gebildet haben. Hinsichtlich des Entstehungsprozesses verwirft Stahl aus geologischen Gründen die Theorie, dass das Erdöl in Folge bedeutender Druck- und Temperaturerhöhungen, mithin als ein Destillationsprodukt entstanden sei.

Während Stahl den Ausgangspunkt für die Petrolea im Wesentlichen im phytogenen Gestein erblickt, entscheidet Prof. Potonié, Berlin, die Frage, ob auch gewisse Pflanzen und Tierreste der Sapropelgesteine beachtenswert als Urmaterialien für die Entstehung des Erdöls in Betracht kommen, im bejahenden Sinne.

Von Prof. Engler wurden Untersuchungen des Sapropels (vom Ahlbeckerseegrund bei Ludwigshof in Pommern) ausgeführt, letztere ergeben bei der Druckdestillation etwa 25 % dünnere, petroleumartige Oele neben krystallinischem Paraffin. Nach der Theorie Potonié's, ist das Petroleum als ein Destillationsprodukt aus Sapropelgestein anzusehen; aus diesem Grunde finden sich die Erdöle ganz überwiegend an zweiter Lagerstätte.

Ebenfalls Mênke und Beyschlag[2]) unterscheiden streng zwischen der Stätte der ursprünglichen Entstehung des Petroleums und der Zusammenhäufung des Oeles zu einer Lagerstätte. Die Quelle des Erdöls liegt in einem System zahlreicher bituminöser Schichten. Für die Entstehung solcher bituminöser Gesteine gilt natürlich als Bedingung die Einbettung und der Abschluss der abgestorbenen Organismen; demnach wäre für die Bildung solcher bituminöser Schichten, die lithologische und fazielle Beschaffenheit des Meeresbodens als ein wesentliches Moment zu erblicken. Die abgestorbenen Lebewesen sinken in den leichten Tonschlamm des Meeresbodens ein, wo die Organismen alsdann

[1]) Chem. Ztg. 1905 u. 1906, No. 49 u. No. 3.
[2]) Zeitschr. f. prakt. Geologie 1905, 13.

einen langsamen Fäulnisprozess durchmachen, und somit ist die Hauptbedingung zur Bildung bituminöser Schichten gegeben.

Wenn es auch bisher unmöglich ist, ganz allgemein nur eine Entstehungstheorie des Petroleums gelten zu lassen, so geht doch aus den angeführten Daten hervor, dass nach den chemischen Betrachtungen von Engler eine Umwandlung von Pflanzen im Grossen nicht anzunehmen ist.

Die Entstehung des Petroleums nach der Theorie von Sabatier und Senderens.

In seinen neueren Arbeiten hebt Sabatier[1]) besonders hervor, dass für die Entstehung der in allen Petroleumarten enthaltenen hydrocyklischen Verbindungen, durch die Engler'schen Versuche keine Erklärung gegeben ist. Bis zur Gegenwart sei es nicht gelungen, diese Kohlenwasserstoffe aus animalischen oder vegetabilischen Substanzen darzustellen. Seine Arbeiten, welche er in Gemeinschaft mit Senderens ausführte, zeitigten derart gute Resultate, dass die Theorie der Bildung des Petroleums aus anorganischen Substanzen wiederum eine starke Stütze erhielt.

Es ist ihm nicht nur gelungen, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen herzustellen, welches die gleiche Zusammensetzung wie das pennsilvanische Petroleum zeigte und somit namentlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestand, sondern er erhielt auch künstliche Erdöle, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, mit den fast nur aus hydrocyklischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Erdölen aus Baku und den an aromatischen Kohlenwasserstoffen reicheren Oelen aus Galizien identisch waren.

In dem folgenden Abschnitte gebe ich kurz die Versuche von Sabatier und Senderens wieder, wie sie in der unten erwähnten Fachzeitschrift erörtert sind.

Viele Metalle haben die Eigenschaft, in feinverteiltem Zustande, sei es bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur

[1]) Revue du mois No. 9, 1906.

Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen anzulagern. So kann z. B. das Nickel Aethylen bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasserstoff in Aethan überführen, Acetylen und Wasserstoff bilden zuerst Aethylen und schliesslich Aethan. Führt man die Operation bei höherer Temperatur aus, so entstehen (z. B. bei 200°) neben Aethan auch Methan, Propan, Butan und die noch höheren flüssigen Homologen von niederem Siedepunkt. Bei einem Versuch, der 28 Stunden währte, erhielten Sabatier und Senderens eine hellgelbe Flüssigkeit, mit grüner Fluorescenz, ähnlich jener vielen Petroleumarten. Der Geruch der Kohlenwasserstoffe war petroleumartig, die Dichte 0,76 ist identisch mit dem spezifischen Gewicht vieler pennsylvanischer Erdöle. Wie das amerikanische Petroleum so enthielt auch diese Flüssigkeit vornehmlich gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe mit einer geringen Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe verunreinigt.

Kobalt und Eisen verhalten sich ähnlich, nur liefern sie unter gleichen Versuchsbedingungen dunklere Flüssigkeiten von roter oder brauner Farbe, bei denen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe reichlicher vorhanden sind; der Geruch der Flüssigkeit sowie die chemische Zusammensetzung erinnern an gewisse kanadische Petroleumarten. So erhielten die beiden Forscher durch einfache Hydrogenisierung des Acetylens, bei einer Temperatur von 200° in Gegenwart verschiedener fein verteilter Metalle, synthetisches Petroleum, in genügender Ausbeute, um eine Charakterisierung desselben vornehmen zu können; es zeigte eine auffallende Aehnlichkeit mit den amerikanischen Erdölen.

Leitet man Acetylen allein über fein verteiltes reduziertes Nickel, bei einer Temperatur von 200—300°, so beginnt letzteres zu glühen, es bilden sich schwere Dämpfe, welche sich zu einer in der Aufsicht grünen und in der Durchsicht roten Flüssigkeit verdichten. Sabatier erhielt mehr als ¼ Liter dieser Flüssigkeit, die bedeutende Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthielt. Leitet man nun den Dampf dieser Flüssigkeit zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei einer Temperatur von 200°, so bildet sich eine neue, weniger gefärbte Flüssigkeit, deren physikalische Eigenschaften, Dichte, Siedepunkt, die des Bakuer

Petroleums waren. Die chemische Untersuchung ergab, dass das Oel beinahe vollständig aus hydrocyklischen Verbindungen zusammengesetzt war, mit nur einer geringen Menge Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigt.

Das Acetylen, welches als solches über Nickel geleitet wurde, bildet in grossen Mengen aromatische Kohlenwasserstoffe. Infolge des durch die teilweise Zersetzung des Acetylens sich bildenden Wasserstoffgases, findet wiederum eine partielle Hydrogenisierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe statt.

Leitet man über fein verteiltes Nickel Acetylen, vermischt mit einer geringen Menge Wasserstoff, so vollziehen sich folgende Vorgänge: direkte Hydrogenisierung des Acetylens und zugleich teilweise Hydrogenisierung der aus dem Acetylen gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Es resultiert ein Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen, hydrocyklischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Flüssigkeit ist dann sehr ähnlich den galizischen Erdölen.

Durch Anwendung verschiedener Metalle Eisen, Kobalt und besonders Nickel, kann man je nach den Mengeverhältnissen von Acetylen und Wasserstoffgas verschiedene Petrole synthetisch darstellen, die je nach den Versuchsbedingungen identisch sind mit den Erdölen von Pensylvanien, Baku oder Galizien.

An Hand dieser Resultate lässt sich, wie Sabatier erwähnt, leicht eine Theorie finden, nach welcher das Petroleum mit all seinen Varianten aus organischen mineralischen Substanzen entstanden gedacht werden kann.

Nach ihm ist es wahrscheinlich, dass im Erdinnern sich grosse Massen der Alkalimetalle, Metalle der alkalischen Erden, sowie die Karbide dieser Metalle vorfinden. Das Wasser, welches durch die Fugen und Risse der Erdkruste dringt, kommt mit diesen Metallen in Berührung, es findet alsdann eine Entwicklung von Wasserstoff und Acetylen statt. Die relativen Mengenverhältnisse dieser Gase können sehr variieren. Sobald ein Ueberschuss von Wasserstoffgas vorhanden ist und das Gemisch der Gase mit Nickel, Kobalt oder Eisen in Berührung kommt, so bildet sich bei der im Erdinnern leicht möglichen Temperatur von 200°, ein Erdöl, von der chemischen Zu-

sammensetzung der amerikanischen Petrole. Die oben erwähnten Metalle sollen sich in den Gesteinsmassen in feiner Verteilung vorfinden. Zu gleicher Zeit bilden sich grosse Mengen brennbarer Gase, so enthalten z. B. die der Erde entströmenden Gase reichlich Methan, Aethan und Wasserstoff.

Sobald Acetylen allein in Berührung mit den Metallen kommt, bilden sich durch Polymerisation aromatische Kohlenwasserstoffe, welche entweder sogleich oder im Laufe der Zeit mit Wasserstoff durch weitere Kontaktwirkung der Metalle ein Petroleum von der Zusammensetzung der kaukasischen Erdöle liefern.

Durch eine entsprechende Modifikation der Mengenverhältnisse von Acetylen und Wasserstoffgas sind dann auch die Bedingungen zur Bildung der den rumänischen und galizischen Petrolen entsprechenden Erdöle gegeben.

Eine einfache Aenderung in der Reihenfolge der Wirkungen und in der Zusammensetzung des Gasgemisches genügt, um die Natur des entstehenden Produktes beliebig zu variieren. Die so verschiedenartig zusammengesetzten natürlichen Petroleumarten schalten selbstverständlich einen einheitlichen Entstehungsmechanismus aus.

Wenn Sabatier alle anderen Hypothesen auch nicht vollkommen verwirft, so hebt er doch besonders hervor, dass ausser der seinigen, keine andere Theorie die Entstehungsmöglichkeit des Bakuer Erdöls erklären könne und dass es vorher kein Verfahren gegeben hätte, die hydrocyklischen Verbindungen auf natürlichem Wege zu erhalten[1]).

So schön auch die Versuche von Sabatier und Senderens sind, so käme ihnen auch nur dann eine volle Beweiskraft zu, wenn auch die Bildung optisch aktiver Substanzen auf diesem Wege erklärlich werden könne. Vorläufig wird man doch an-

[1]) Die Ansicht von Sabatier und Senderens könnte auch noch einigen Widerspruch erfahren, denn nach der hauptsächlich von Walden befürworteten Bildung der Petroleumarten durch Zersetzung pflanzlicher Materien, liesse sich die Entstehung hydrocyklischer Verbindungen ebenfalls erklären. Ferner muss ich auf den Schluss des später folgenden Kapitels, über die Entwicklung der Naphten-Chemie verweisen, woselbst die Bildung der Naphten- und Paraffinkohlenwasserstoffe aus der Oelsäure erörtert wird.

nehmen, und den Standpunkt, den in erster Linie Walden einnimmt, vertreten müssen, dass das Ausgangsmaterial zur Bildung optisch aktiver Erdöle, selbst optisch aktiv sein muss und somit nur in der Pflanzen- resp. Tierwelt zu suchen ist.

Optische Aktivität und Entstehung der Erdöle.

Wie Rakusin in seinem Buche „Untersuchungen des Erdöls und seiner Produkte“ Seite 173 angibt, ist die Aktivität der Erdöle nicht nur von Bedeutung zur Feststellung des asymmetrischen Baues der Molekel, sondern auch für die Geologie des Erdöls. Durch die Ermittlung der optischen Aktivität eines Erdöles ist der Beweis erbracht, dass ein solches Oel nur von Organismen abstammen kann.

Rakusin sah sich genötigt, seine ursprüngliche Ansicht über den organischen Ursprung der Erdöle im Sinne von Mendelejeff, Byasson, Berthelot aus Carbiden der schweren Metalle, oder im Sinne von Adaduroff, Sabatier und Senderens aus Elementen auf Grund der Aktivität der Erdölderivate aufzugeben.

Walden erwähnt in der Chem. Ztg. No. 34, 1906, dass die von unorganischen (mineralischen) Substanzen ausgehenden Theorien über die Genesis des Erdöls immer unwahrscheinlicher erscheinen, wogegen die Vertreter der Hypothese der Bildung des Erdöls aus organischen Stoffen, nunmehr durch die Tatsache der optisch aktiven Erdöle, ein neues gewichtiges Beweismaterial in Händen hätten.

Ist der Nachweis erbracht, dass ein Erdöl optisch aktiv ist, so geht hieraus hervor, dass das Erdöl nicht aus Eisenkarbid gebildet sein kann, da hierbei ausschliesslich optisch inaktive Produkte sich bilden müssen, sondern, dass es aus organischer (optisch-activer) Materie des Tier- oder Pflanzenreiches entstanden sein muss. Da bei einer hohen Temperatur eine Inaktivierung der Abspaltungsprodukte eingetreten wäre, so muss die Temperatur bei der Erdölbildung eine relativ niedrige gewesen sein.

Schon Biot erkannte die optische Aktivität der Erdöle, er konstatierte damals bei einem Produkt, welches er le naphthe nannte, eine erhebliche Linksdrehung.

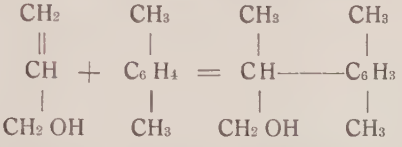
Ferner hat Sotsien 1898 Rechtsdrehung verschiedener Naphtaprodukte festgestellt. Im Jahre 1904 teilte Tschugajeff seine Beobachtungen über die Aktivität des Vaselinöls mit; hierdurch sah sich Rakusin veranlasst, die Untersuchungen verschiedener Fraktionen von Naphta vorzunehmen und stellte allgemein eine geringe Rechtsdrehung fest.

Walden kommt in seinem Bericht in der Chemiker Zeitung 1906, 34, zu dem Schluss, dass es wesentlich vegetabilische Stoffe sind, die in der Vorzeit das Material für die Bildung eines rechtsdrehenden Erdöls geliefert haben. Er zieht diesen Schluss auf Grund seiner Betrachtungen über die optische Aktivität animalischer und vegetabilischer Substanzen. Nach ihm besitzt das Pflanzenreich der Gegenwart einen grösseren Reichtum an optisch-aktiven Substanzen, als das Tierreich. Die bei den pflanzlichen Stoffen vorherrschende Rechtsdrehung soll ebenfalls für die Erdöle charakteristisch sein.

Die mir zur Untersuchung vorliegenden Borneo-Oele zeigen jedoch nicht eine einheitliche Rechtsdrehung, trotzdem es sich um Oele gleichen Ursprungs handelt.

In Bezug auf Waldens Arbeit äussert sich Engler, zur Frage der Entstehung des Erdöles (Chemiker Zeitg. 1906, No. 58): Ueber die optische Aktivität der pflanzlichen Substanzen, welche eventuell als Urmaterialien für die Erdölbildung in Betracht kommen, finden sich nach Engler im Gegensatz zu Walden ebensowohl links- als rechtsdrehende, sowie auch sehr viel inaktive Stoffe. Unter 26 Pflanzenölen, die von Rakusin untersucht worden, finden sich dreizehn rechtsdrehende und acht linksdrehende, drei zugleich rechts oder linksdrehend, je nach der Abstammung und zwei inaktive oder rechtsdrehende Oele. Ferner bezweifelt Engler, dass die Erdöle nur rechtsdrehende Komponenten enthalten, es könne gerade so gut ein Gemisch von rechts und linksdrehenden Kohlenwasserstoffen sein, von denen die ersteren bloss überwiegen.

Im Laufe der weiteren Ausführung seiner Abhandlung kommt Engler zu dem Schluss, dass bei den hohen Drehungswerten einiger Erdöle, gegenüber den durchweg geringen Drehungsvermögen der bekannten pflanzlichen und tierischen Fettstoffe, auch die Möglichkeit einer von selbst verlaufenden Synthese dieser hochaktiven Bestandteile des Erdöls zu denken sei. Engler führt hier eine Arbeit von G. Krämer und Spickler[1]) an, über eine additionelle Verbindung von Allylalkohol mit Xylol, als ein vortreffliches Beispiel der Bildung eines asymmetrischen Systems aus nicht asymmetrischen Komponenten.



Bei der künstlichen Synthese entstehen stets beide enantiomorphe Modifikationen in gleicher Menge. Es bildet sich also ein Racemat. Engler erwähnt jedoch, „dass gewisse subtile Wirkungen nicht gleicher Existenzbedingungen beider Antipoden, in dem überaus langsam verlaufenden Aufbauprozess der Selbstpolymerisation und -addition zur Geltung kommen."

Die Möglichkeit der Bildung eines optisch aktiven Erdöls aus optisch inaktiven Materialien bestreitet jedoch Walden sehr energisch[2]). Da bei den Laboratoriumsversuchen bisher nur optisch inaktive (razemische) Produkte erhältlich sind, widerspräche die Behauptung Englers allen bisherigen Erfahrungen.

Für das Vorhandensein gewisser subtiler Wirkungen, die nach Engler die optische Aktivierung des Erdöls bei der Jahrtausende währenden Bildungszeit hervorgerufen haben sollen, fehlt nach Walden jeglicher Beweis.

Da die bisherigen experimentellen Erfahrungen der Chemie eine Bildung von optisch aktiven Substanzen aus optisch inaktivem Material nicht zulässt, so müssen wir auch beim Erdöl die Möglichkeit dieser Bildungsart zurückweisen. Das für ein optisch

---

[1]) D. Chem. Ges. Ber. 1891, S. 2785.
[2]) Chem. Ztg. 1906. 93.

aktives Erdöl in Betracht kommende Rohmaterial muss demnach selbst optisch aktiv sein [1]).

Walden kommt schliesslich zu dem Schluss, dass er mit den bedeutendsten Autoritäten Stahl, Engler, Potonié, Zaloziecki darin übereinstimmt, dass pflanzliche und auch tierische Muttersubtanz je nach den äusseren Verhältnissen mehr oder weniger zur Petroleumbildung beigetragen haben. Jedoch hält er im Gegensatz zu Engler, die Pflanzenwelt vermöge ihres grösseren Reichtums an optisch-aktiven Substanzen, für stärker beteiligt.

Entstehung der optisch aktiven Substanzen der Erdöle aus dem Colesterin der Fette.

Auf der Suche nach Substanzen, welche eine starke optische Aktivität zeigen und die bei der Petroleumbildung in Betracht kommen können, weist Rakusin auf das in Tierkörpern verbreitete Cholesterin hin. Von Hesse [2]) wurde das Drehungsvermögen dieses Körpers, je nach dem Lösungsmittel = 31,12° — 38,63° gefunden. Wir verdanken Tschugajeff eine sehr scharfe Reaktion auf Cholesterin; sie beruht auf der Färbung, die Trichloressigsäure mit diesem Körper erzeugt. Rakusin verwendete nun diese Reaktion bei der Untersuchung von Petroleumarten [3]).

Aus einer grossen Anzahl Versuchen zieht Rakusin den Schluss, dass im Tierreich Lebertran und Lanolin bedeutende optische Aktivität aufweisen, die wesentlich auf Cholesterin und Isocholesterin zurückzuführen ist. Im Pflanzenreich zeigt nur das Palmöl einen Phytosteringehalt, Sesamöl und Ricinusöl geben keine Cholesterinreaktion. Dagegen liefern fast alle hochsiedenden Fraktionen der Mineralöle Cholesterinreaktionen. Der Gehalt an Cholesterin nimmt mit steigendem Siedepunkt der Erdöldestillate

[1]) Chem. Ztg. 1906, 94.
[2]) An. d. Chem. 192, 178
[3]) Chem. Ztg. 1906, No. 85.

zu. Das Drehungsvermögen ist nicht immer proportional dem Cholesteringehalt, da ein Gemenge von razemisierten Cholesterinprodukten nicht ausgeschlossen ist, ferner kommt auch die nicht unbedeutende Aktivität der Naphtensäuren in Betracht.

In amerikanischen Oelen tritt das Vorhandensein razemisierter Cholesterinprodukte deutlich hervor. Die amerikanischen Oele besitzen achtmal kleinere Rotationskonstanten, zeigen aber keine geringere Cholesterinfärbung als die kaukasischen Oele.

Rakusin zieht den Schluss, dass der Cholesteringehalt der Erdöle ein Beweis für den organischen Ursprung des Petroleums sei. Er schliesst sich den Anschauungen Englers an, nach welchem die pflanzlichen Objekte an der Erdölbildung geringer beteiligt seien.

Das von J. Marcusson aus Olein künstlich dargestellte Petroleum, zeigte die gleiche Eigenschaft wie die natürlichen Erdöle, indem das Drehungsvermögen mit steigendem Siedepunkt allmählich zunahm[1]).

Im Gegensatz zu Engler ist Marcusson der Ansicht, dass in den meisten Fällen hochmolekulare schmierölartige Stoffe vor den leichten Kohlenwasserstoffen entstanden sind, dass letztere im wesentlichen sekundäre Spaltungsprodukte der schweren Kohlenwasserstoffe sind.

Marcusson stützt seine Ansicht auf die Tatsache, dass namentlich die hohen Fraktionen der Erdöle Cholesterin enthalten. Es liesse sich hieraus erklären, dass durch Spaltung dieser hochsiedenden optisch aktiven Bestandteile, die leichten Oele unter teilweiser Zerstörung der optischen Aktivität sich gebildet hätten. Wären umgekehrt die schweren Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation aus den leichten hervorgegangen, so würde sich die Erhöhung des Drehungsvermögens mit steigendem spef. Gew. schwer erklären lassen, da Neubildung optisch aktiver Substanzen durch Polymerisation nicht anzunehmen ist.

---

[1]) Chem. Ztg. 1907, 33.

Entwicklung der Naphtenchemie.

Die bedeutendsten Chemiker befassten sich mit den schwierigen und langwierigen Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution der Naphtenkohlenwasserstoffe.

Die Naphtenkohlenwasserstoffe, sowie die Naphtencarbonsäuren sind eigenartige cyklische Verbindungen. Ueber die Konstitution dieser Körper herrschten bisher vielfach widersprechende Ansichten. Es soll in dem folgenden Abschnitte auf die Entwicklung der Chemie dieser interessanten Körper, die wir heute unter dem Namen „Naphtene“ respektiv „Naphtencarbonsäuren“ zusammenfassen, näher eingegangen werden.

Im Jahre 1874 wiesen Hell und Medinger im walachischen Erdöl sauerstoffhaltige Körper nach, denen sie den Namen Petrolsäuren gaben. Es ist den Forschern nicht gelungen, die Konstitution dieser Körper aufzuklären. Bald folgten mehrere Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe selbst, die aber im Anfange nur mit grossen Schwierigkeiten durchgeführt werden konnten, weil es keine leichte Aufgabe ist, aus dem Gemisch unzähliger Homologen und Isomeren von Kohlenwasserstoffen, die einzelnen Glieder in reinem Zustande zu isolieren.

Später gelang es, die Körper synthetisch darzustellen, wodurch die Naphten-Chemie grosse Fortschritte machte. Wir sind jedoch heute noch nicht in der Lage, uns ein völlig klares Bild von dem Aufbau dieser unter dem Namen „Naphtene“ zusammengefassten Kohlenwasserstoffe zu bilden.

Beilstein und Kurbatoff[1]) befassten sich eingehend mit der Untersuchung des kaukasischen Erdöls. Letztere isolierten aus dem Petroleum ein Gemisch zahlreicher isomerer Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n}$. Da diese Verbindungen einen völlig gesättigten Charakter zeigten, schien es wahrscheinlich, dass man es mit hexahydrischen Benzolabkömmlingen zu tun habe. Solche Körper hatte bereits Wreden vorher synthetisch durch Reduktion der betreffenden aromatischen Verbindungen mit Jodwasserstoff dargestellt.

[1]) Journ. russ. phys. chem. Gesellschaft 1883, Seite 5, 238, 307; Ber. der deutsch. chem. Ges. 1880 S. 1818. 2028.

Wreden glaubte, dass bei dieser Reaktion die doppelten Bindungen des Benzolkerns aufgelöst werden, und sich an jedes Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoff anlagert.

Diese Annahme ist jedoch nicht richtig; wie erst einige Jahre später gezeigt wurde, finden viel kompliziertere Vorgänge statt.

Im Jahre 1883 begann Markownikoff seine Arbeiten über das Erdöl von Baku. Wir verdanken diesem Forscher den grössten Teil aller unserer Kenntnisse über die Naphtene. Markownikoff war häufiger genötigt, seine Ansichten über die Natur dieser Kohlenwasserstoffe und der hierzu gehörigen Säuren zu ändern. In seiner ersten Arbeit, die er in Gemeinschaft mit Ogloblin ausführte, bestritt er die Ansichten Beilsteins und Kurbatoffs. Letztere waren Anhänger der Meinung, dass die Naphtene hexahydrogenisierte Benzolabkömmlinge seien, wogegen Markownikoff diese Körper zu einer ganz neuen Klasse von Kohlenwasserstoffen der Form $C_n H_{2n}$ rechnete, denen er den Namen Naphtene, entsprechend ihrer Abstammung von der Naphta gab.

Die beiden Forscher stützten ihre Ansicht auf die Tatsache, dass es nicht gelang, die Naphtene mit Salpeter-Schwefelsäure zu nitrieren. Der zwischen 116—120° siedende Anteil des Erdöls von Baku lieferte nach zehntägiger Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure im Wasserbade nur so viel Trinitroisoxylol, dass die Menge auf Hexahydroisoxylol umgerechnet 0,5 % der angewandten Kohlenwasserstoffmenge entsprach; eine zweite Fraktion vom Siedepunkte 135 bis 140°(Nononaphten) lieferte bei gleicher Behandlung sogar nur ein Aequivalent vom Nitroprodukte, welches 0,3 % Hexahydromesitylen gleichkam. Diese geringen Mengen Nitrokörper rührten sehr wahrscheinlich von Verunreinigungen des Erdöls durch aromatische Kohlenwasserstoffe her.

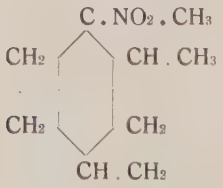
Dagegen hat Baeyer[1]) konstatiert, dass Hexahydromesitylen bei vorsichtigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure völlig in Trinitromesitylen übergeführt wird. Diese Erscheinung lässt sich natürlich nicht mit der Annahme, die Naphtene seien hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe, vereinigen.

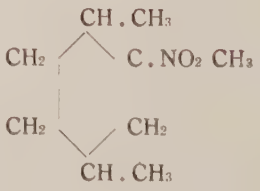
[1]) Ann. Chem. 155, 275.

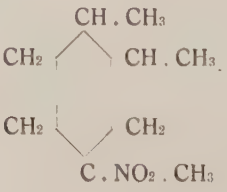
Konowaloff, der die Arbeiten Baeyers wieder aufnahm, fand dagegen, dass weder Hexahydropseudocumol noch Hexahydromesitylen bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure oder einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch nennenswerte Mengen von Nitroprodukten liefern.

Hierdurch wurde Markownikoff bewogen, seine Arbeiten über die Konstitutionsbestimmung der Naphtene wieder aufzunehmen. Es gelang ihm, die Naphtene in aromatische Kohlenwasserstoffe überzuführen, indem er die Petroleumkohlenwasserstoffe mit Schwefel im geschlossenen Rohre auf 210—230° erhitzte. Da bei dem Prozesse Schwefelwasserstoff auftrat, musste auf eine Dehydrogenisierung geschlossen werden. Diese Resultate die Markownikoff in Gemeinschaft mit Spady erhielt, veranlassten ersteren, seine frühere Ansicht aufzugeben und die Wahrscheinlichkeit, dass Naphtene und Hexahydrobenzole identische Körper seien, anzunehmen.

Durch fernere Untersuchungen stellte Konowaloff fest, dass zwischen synthetischem Hexahydropseudocumol und Nononaphten des Erdöls in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften gar kein Unterschied existiere. Durch weitere Studien über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Nononaphten, stellte derselbe Forscher fest, dass hierbei sekundäre und tertiäre Nitroprodukte entstehen, denen jedenfalls folgende Konstitutionen zukommen:







Sehr wichtige Gesichtspunkte wurden dem Forschungsgange eröffnet, als Kishner[1]) die Arbeiten Wredens revidierte. Es stellte sich heraus, dass Wreden damals kein reines Material in Händen hatte und dass die Reaktion nicht so einfach verläuft, wie damals angenommen wurde, sondern dass vielmehr auch molekulare Umlagerungen stattfinden. Kishner erhielt einen Kohlenwasserstoff $C_6 H_{12}$, vom Siedepunkt 69 bis 71° und dem spezifischen Gewicht 0,7472 bei 0°, der aber beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure keinesfalls Nitrobenzol lieferte, wie es Wreden für sein Hexahydrobenzol angegeben hatte.

Markownikoff sprach schon zwei Jahre früher die Vermutung aus, dass die Naphtene nicht als hexahydrierte Benzole, sondern als ihnen isomere Polymethylene aufgefasst werden könnten. Er folgerte diesen Schluss aus den Resultaten, die er bei der synthetischen Darstellung des Heptanaphtens aus Suberon erhielt. Durch Reduktion dieses Ketons von der Zusammensetzung $C_6 H_{12} = CO$ wurde der Alkohol $C_7 H_{13} — OH$ und dann der Kohlenwasserstoff $C_7 H_{14}$ erhalten; letzterer siedet bei 99—101°, besitzt das spezifische Gewicht 0,7809 bei 0°, weist somit die Eigenschaften des von J. Milkowsky[2]) aus kaukasischer Naphta isolierten Heptanaphtens $C_7 H_{14}$ auf.

Auf Grund dieser Erscheinung glaubte damals Markownikoff annehmen zu können, dass bei dem Prozesse eine Isomerisation vor sich gegangen sei, wobei der Typus des Hexahydrobenzolabkömmlings in jenen eines Polymethylens überging. Wenn auch spätere Untersuchungen zeigten, dass dieser Körper Hexahydrotoluol sei, so kam doch immerhin die Ansicht dieses auf dem Gebiete der Naphten-Chemie hervorragenden Gelehrten damals schon zum Ausdruck, dass derartige Strukturisomere der hexahydrierten Benzolabkömmlinge existieren müssen.

Tatsächlich ist der aus Suberon dargestellte Kohlenwasserstoff $C_7 H_{14}$ vom Siedepunkt 99—101° identisch mit Heptanaphten des Erdöls.

Die Ansicht, dass die Naphtene nicht unbedingt hexahydrierte Benzole sein müssen, sondern auch Isomere derselben vorstellen

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ces. 1891; S. 20; 1892, Seite 450.
[2]) Journ. russ. chem. Ges. 1885 S. 37.

können, erhielt eine starke Stütze durch die Arbeiten O. Aschan's[1]) über die Chemie der Naphtensäuren. Nachdem er nachgewiesen, dass diese Carbonsäuren der Naphtene seien, versuchte er durch Hydrierung der Benzoesäure zu den entsprechenden Naphtensäuren zu gelangen. Es wurde eine Säure von der Zusammensetzung $C_7\ H_{12}\ 0_2$ erhalten, welche jedoch nichts gemein mit der Naphtensäure von gleicher Zusammensetzung hatte; sowohl Siedepunkt als auch spezifische Gewichte zeigten grosse Differenzen. Während die synthetische Säure bei gewöhnlicher Temperatur fest war, erstarrte die natürliche nicht einmal bei minus 40^0. Aschan sprach damals den Satz aus, dass die Naphtene nicht als Hexahydrobenzole, sondern als Polymethylene aufzufassen seien.

Damals war eine Einheitlichkeit der bekannten Naphtene keinesfalls nachgewiesen worden, so dass die Behauptung keinen Einspruch zuliess, man habe es in diesem Falle mit einem Gemisch von mehreren isomeren Typen zu tun, unter denen neben dem Sechsring auch der Fünfring, eventuell sogar noch andere Ringsysteme vertreten sein könnten. Zwar wurden bei den meisten Konstitutionsbestimmungen die Naphtene in Benzolabkömmlinge übergeführt; doch muss berücksichtigt werden, dass dies stets bei hohen Temperaturen geschah, da molekulare Umlagerungen bei diesen Prozessen mit Sicherheit festgestellt wurden, lässt sich ein Schluss auf die Struktur der Napthene nicht ziehen.

Wie bereits oben erwähnt, hat Kishner, bei der Wiederholung der Versuche Wredens, über die Hydrierung von Benzol mit Jodwasserstoff sehr abweichende Resultate erhalten. Er richtete seine Aufmerksamkeit auf den von Baeyer aus Pimelinsäure synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoff. Das Kalksalz dieser Säure geht durch trockene Destillation in das Keton

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 — CH_2 — CO \end{array}$$

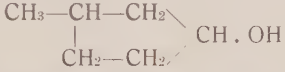
über, welches über den Alkohol durch Reduktion in den Kohlenwasserstoff übergeführt werden kann. Bei Vergleichung des sogenannten Hexahydrobenzols Wredens mit diesem Kohlenwasser-

[1]) Lieb. Ann. Chem. 271. 231 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1864, 2617; 1892, S. 886.

stoff kam Kishner zu dem Schlusse, dass ersterer überhaupt keinen Sechsring besitzt, sondern Methylpentamethylen sei.

Die Arbeiten von Markownikoff und Konowaloff[1]) bestätigten dieses völlig; es ist somit als erwiesen zu betrachten, dass der Benzolkern unter Einwirkung von Jodwasserstoff bei hoher Temperatur in einen fünfgliedrigen Kern übergehen kann. Die Versuche haben gezeigt, dass das Jodid des Hexanaphtens leicht in Methylpentamenthylen überzuführen ist[2]), woraus zu entnehmen ist, dass beim Hydrogenisieren von Benzol mit Jodwasserstoff zuerst das Jodid des Hexamethylens und aus diesem erst durch weitere Umlagerung das Methylpentamethylen gebildet wird.

Durch diese neue Aufklärung über die Chemie der Naphtene war somit wieder der Wegweiser gegeben, dass die Naphtene mit den hexahydrierten Benzolen etwas gemein haben müssen. Um den Nachweis zu liefern, dass dieses sogenannte Methylpentamethylen auch wirklich einen Fünfring besitzt, stellten Markownitkoff und Palgunoff[3]) aus dem Alkohol



ein Methylenpentamethylen dar. Dieser Methylenkohlenwasserstoff zeigte den Siedepunkt 71,5—72° und das spezifische Gewicht 0,76829 bei 0°. Während Tschitschkin, von dem entsprechenden Amin ausgehend einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 70—72° mit dem spezifischen Gewicht 0,76615 bei 0° erhielt.

Der von Kishner aus Pimelinsäure dargestellte Kohlenwasserstoff hatte den Siedepunkt 71—73° und das spezifische Gewicht 0,7648 bei 0° und 0,7488 bei $\frac{26^0}{4^0}$

Aus der nachstehenden Zusammenstellung ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften, des auf verschiedenem Wege dargestellten Kohlenwasserstoffes ersichtlich.

---

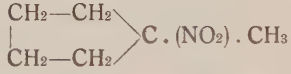
[1]) Journ. russ. phys chem. Ges. 28, 125; Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1234.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 125.

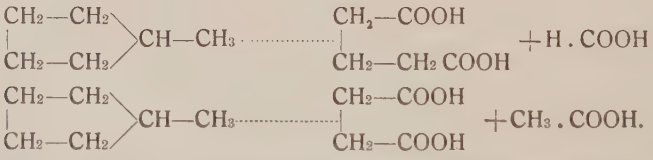
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 28, 125.

Dargestellt von	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Markownikoff	71,5—72°	0,66829 bei 0°
Tschitschkin	70—72°	0,76615 bei 0°
Kishner	71—73°	0,7648 bei 0°

Dadurch, dass Kishner in dem Kohlenwasserstoff die Anwesenheit der tertiären Gruppe CH nachwies, war der Beweis erbracht, dass im synthetischen „Hexahydrobenzol“ Wredens ein Fünfring vorhanden sei. Durch Nitrieren mit Salpetersäure von dem spezifischen Gewicht 1,075 nach Konowaloffs Methode, entsteht nämlich ein Nitrokörper, welcher identisch ist mit dem von Markownikoff, Konowaloff und Miller erhaltenen Produkte aus Erdöl:



Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht durch Oxydation Ameisen-, Essig-, Bernstein- und Glutarsäure[1]). Diese Reaktion spricht ebenfalls für die Annahme des Fünfringes.



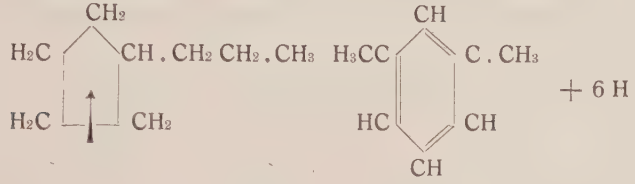
Nach B. Bruhn[2]) sind die Naphtene durchweg als Derivate des Pentamethylens aufzufassen. Die Eigentümlichkeit, dass sie häufiger in Benzolabkömmlinge übergeführt werden können, ist lediglich auf Umlagerung bei hohen Temperaturen zurückzuführen.

Markownikoff stellte aus dem Oktonaphten durch Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohre m-Xylol dar. Bruhn erklärt diesen Vorgang dadurch, dass der Fünfring des Naphtens an einer Stelle gesprengt wird, während der Schwefel den Dehydrogenisierungsprozess besorgt. Es findet dann ein Aufrollen der nunmehr mit einer freien Valenz ausgestatteten Kohlen-

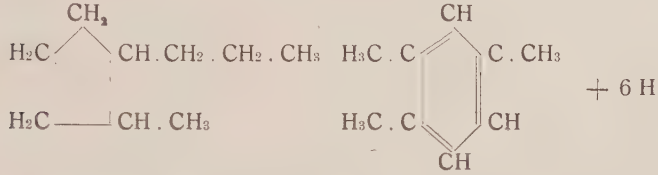
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1803 (1898).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1803 (1898).

stoffatome statt, wobei das an der Sprengstelle befindliche C-Atom in das mittlere C-Atom der Seitenkette unter Bildung des Benzolkerns eingreift.

Aus Oktonaphten entsteht somit folgendermassen m-Xylol



Ebenso geht Mononaphten in Pseudocumol über:

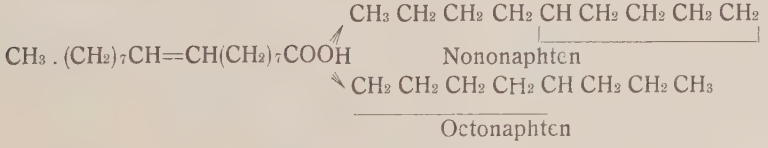


Bei Annahme des Fünfringes für die Naphtene liesse sich auch die Entstehung des Erdöls nach der Engler-Höfer'schen Hypothese aus Fischthran leicht erklären, sobald man als Ausgangsmaterial für die Erdölbildung die Oelsäure annimmt.

Befindet sich die doppelte Bindung der Oelsäure in der Mitte, so lässt sich leicht einsehen, dass durch Wirkung der geologischen Agentien, wie Zeit, Wärme, Druck etc. diese gesprengt wurde, und ohne dass Oxydationswirkung eintrat, eine Ringschliessung stattfand. Nach der Spannungstheorie von Baeyer hätte der Fünfring bei der Schliessung die meiste Begünstigung für seine Bildung.

Die Oelsäure, welche sich zunächst aus dem Glyzerin bildete, und nachher die Carboxylgruppe durch Abspaltung von CO_2 verlor, konnte auf zweierlei Weise durch Ringschliessung Naphtene bilden.

Entweder wird das Säuremolekül an der Stelle der doppelten Bildung zerlegt und die freien Kohlenstoffatome schliessen mit dem fünften C-Atom den Ring, wobei folgende Körper entstehen:



oder die Ringbildung findet nur einmal statt, wobei das fünfte Kohlenstoffatom, von der doppelten Bindung aus gerechnet, die Ringbildung vermittelt, indem es ein Wasserstoffatom an die frei gewordene Valenz der doppelten Bildung abgibt. Es entstehen somit Körper der Fettreihe, die einen Fünfring enthalten.

Es ist anzunehmen, dass bei der Erdölbildung mehrere isomere Oelsäuren beteiligt waren, was natürlich die Bildung zahlreicher isomerer und homologer Kohlenwasserstoffe zur Folge hatte.

So geistvoll auch die Anschauungen Bruhn's genannt werden müssen, so ist seine Auffassung bezüglich des einheitlichen Charakters der Naphtenkohlenwasserstoffe dennoch zu verwerfen. Es unterliegt heute gar keinem Zweifel mehr, dass ausser dem Fünfring auch der Sechsring vertreten ist. Diese Annahme hat durch O. Aschan eine starke Stütze erhalten. Letzterem gelang es, aus der bei 80° siedenden Fraktion des Bakuöls Adipinsäure in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten. Der Kohlenwasserstoff (Hexanaphten) wird zu diesem Zwecke mit der zehnfachen Menge Salpertersäure von dem spezifischen Gewicht 1.42 in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt. Nach 50—60 stündiger Einwirkung destilliert man den Retorteninhalt bis auf etwa ein Viertel des Volumens ab; beim Eindampfen des Rückstandes erhält man eine weisse Krystallmasse, die mit dem gleichen Volumen Wasser verrieben, nach 12 Stunden abgesaugt wird. Die in der eben nötigen Menge Ammoniak gelösten Krystalle schüttelt man mit Aether aus, erhitzt zum Sieden und säuert mit Salzsäure an.

Beim Erkalten krystallisiert Adipinsäure aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser bei 149,5° schmilzt und reine Adipinsäure vorstellt.

Durch diese Reaktion ist die Anwesenheit von Hexamethylen bewiesen.

Nach dem heutigen Stande der Forschung sind somit diese Naphtene des Erdöls als Kohlenwasserstoffe aufzufassen, die verschiedenen Ringsystemen angehören: 1.) Hexahydrierte Benzole, 2.) Pentamethylenderivate; 3.) Ringe von höherem Kohlenstoffgehalt.

Experimenteller Teil.

Durch Vermittlung von Herrn Professor Dr. C. Schmidt in Basel erhielten wir aus Borneo 15 Proben von Rohölen, einem einheitlichen Bohrterrain entnommen, das von Herrn Prof. C. Schmidt geologisch untersucht worden ist.

Die zur Untersuchung gelangten 15 Rohöle haben folgende Bezeichnungen:

1. Schweröl	No. 1 Sanga Sanga	No. 28
2. Schweröl	„ 2 Sanga Sanga	„ 38
3. Schweröl	„ 3 Sanga Sanga	„ 63
4. Leichtöl	„ 4 Sanga Sanga	„ 19
5. Leichtöl	„ 5 Sanga Sanga	„ 58
6. Leichtöl	„ 6 Sanga Sanga	„ 61
7. Leichtöl	„ 7 Sanga Sanga	„ 67
8. Paraffinöl	„ 8 Sanga Sanga	„ 64
9. Paraffinöl	„ 9 Sanga Sanga	„ 65
10. Paraffinöl	„ 10 Sanga Sanga	„ 66
11. Paraffinöl	„ 11 Sanga Sanga	„ 70
12. Paraffinöl	„ 12 Sanga Sanga	„ 77
13. Paraffinöl	„ 13 Louise	„ I
14. Paraffinöl	„ 14 Louise	„ III
15. Paraffinöl	„ 15 Louise	„ IV

In der nachfolgenden Arbeit sind die Rohöle durch die Zahlen 1—15 nach obiger Anordnung gekennzeichnet.

Tabelle I.

Tabelle über die jeweilige Tiefe der Bohrlöcher, mit Angabe der Temperatur der einzelnen Oellager.

	Tiefe		Temperatur	
	Netto	Gross	Celsius	Fahrenheit
Schweröl	No. 1 30,17 m	65,53 m	29,44 °	85 °
Schweröl	„ 2 48,46 m	55,16 m	28 °	84 °
Schweröl	„ 3 150,26 m	183,79 m	30 °	86 °
Leichtöl	„ 4 243,38 m	280,41 m	27,22 °	81 °
Leichtöl	„ 5 306,93 m	337,41 m	28,33 °	83 °
Leichtöl	„ 6 328,47 m	374,81 m	28,89 °	84 °
Leichtöl	„ 7 309,63 m	322,47 m	23,89 °	75 °
Paraffinöl	„ 8 345,46 m	406,29 m	37,78 °	100 °

	Tiefe		Temperatur	
	Netto	Gross	Celsius	Fahrenheit
Paraffinöl	No. 9 344,11 m	367,28 m	37,22 °	99 °
Paraffinöl	„ 10 384,61 m	393,19 m	22,78 °	73 °
Paraffinöl	„ 11 335,28 m	404,46 m	36,67 °	98 °
Paraffinöl	„ 12 311,50 m	343,81 m	32,22 °	90 °
Paraffinöl	„ 13 331,62 m	332,23 m	32,22 °	90 °
Paraffinöl	„ 14 359,05 m	359,53 m	36,11 °	97 °
Paraffinöl	„ 15 371,85 m	377,03 m	30,55 °	87 °

Obgleich die Fundorte sämtlicher Oele in ziemlich engen Grenzen liegen, zeigen die Rohöle sehr abweichende Eigenschaften voneinander, namentlich in Bezug auf das spezifische Gewicht und die Viskosität.

Alle Oele haben eine schmutzig dunkelbraune Farbe und sind vollkommen undurchsichtig. Die Schweröle No. 1—3 zeichnen sich durch ihr sehr hohes spezifisches Gewicht und durch ihre Zähflüssigkeit aus. Die Siedepunkte dieser Oele liegen im Vergleich mit den anderen ausserordentlich hoch.

Die Proben No. 4—7, die sogenannten Leichtöle, sind sehr dünnflüssig, ihr spezifisches Gewicht ist weit geringer als bei den Schwerölen, ebenfalls liegen die Siedepunkte sehr viel niedriger.

Die Paraffinöle No. 8—15 sind sehr reich an festen Paraffinen.

Die Oele sind bei einer Temperatur von 20° und darüber ziemlich dünnflüssig.

Die Siedepunkte liegen nicht viel höher als im vorigen Falle.

Die spezifischen Gewichte der Rohöle.

1. Schweröl	No. 1	=	0,9650
2. Schweröl	„ 2	=	0,9642
3. Schweröl	„ 3	=	0,9609
4. Leichtöl	„ 4	=	0,8584
5. Leichtöl	„ 5	=	0,8895
6. Leichtöl	„ 6	=	0,8601
7. Leichtöl	„ 7	=	0,8680
8. Paraffinöl	„ 8	=	0,8537

9. Paraffinöl	No. 9	=	0,8435
10. Paraffinöl	„ 10	=	0,8399
11. Paraffinöl	„ 11	=	0,8903
12. Paraffinöl	„ 12	=	0,8518
13. Paraffinöl	„ 13	=	0,8554
14. Paraffinöl	„ 14	=	0,8530
15. Paraffinöl	„ 15	=	0,8640

Ich bestimmte die spezifischen Gewichte bei der Temperatur von 20° mit einer Westphal-Sartorius Wage. Bei den sehr dickflüssigen Oelen arbeitete die Wage nicht so scharf, zum Vergleich ermittelte ich bei den letzteren die spezifischen Gewichte mit dem Pyknometer.

Destillation der Rohöle.

Um einen Einblick in die Beschaffenheit eines Rohöles zu gewinnen, ist vor allem die fraktionierte Destillation auszuführen. Die hierdurch erhaltenen Resultate sind jedoch sehr abhängig von der Grösse des Fraktionskolbens, von der Menge des angewandten Oeles und von der Art des Erhitzens.

Zur Fraktionierung verfuhr ich genau nach den Angaben von Engler[1]). Es wurde ein gewöhnliches Fraktionskölbchen von 6,5 cm Durchmesser verwendet. Für jede Destillation nahm ich 100 gr. Rohöl. Erhitzt wurde auf einem Drahtnetz mit freier Flamme. Die Destillation wurde, wenn sie bis zu einer gewissen Grenze durchgeführt war, durch Entfernen des Brenners unterbrochen. Ich liess das Thermometer um 20° sinken, erhitzte dann wieder zum gleichen Punkte und wiederholte dies so lange, bis nichts mehr überging.

Die Rohöle wurden in 3 Fraktionen zerlegt:

1. 0—150 °
2. 150—300 °
3. über 300 °

Es ist ausgeschlossen, bei normalem Luftdruck die Destillation weit über 300° fortzusetzen. Die Oele erleiden bei solch hohen Temperaturen eine starke Zersetzung. Es bilden sich

[1]) Verhandl. d Ver. z. Beförderung d. Gewerbefleisses, Berlin 1887.

Körper, welche nicht ursprünglich in Petroleum enthalten waren, sondern während der Destillation einer Spaltung ihre Entstehung zu verdanken haben. Ebenfalls wird bei der Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck die Ausbeute sehr vermindert. Ein nicht geringer Teil bleibt schliesslich als theerige und cokige Masse zurück.

Die Destillation im Vakuum der über 300° siedenden Bestandteile erschien mir somit nicht nur ratsam, sondern unbedingt notwendig.

Mit Vorteil bediente ich mich bei der Vakuumdestillation eines sogenannten Claisen'schen Fraktionskolbens mit Ansatzrohr. Durch heftiges Schäumen und Stossen findet bei Anwendung eines gewöhnlichen Kolbens sehr leicht ein Uebersteigen der Flüssigkeit in die Vorlage statt.

Bis 300° destillierte ich die Oele bei normalem Atmosphärendruck nach den Angaben von Engler. Den alsdann bleibenden Rückstand löste ich in möglichst wenig wasserfreiem Aether auf und füllte durch häufigeres Nachwaschen mit Aether alles in den für die Vakuumdestillation bestimmten Claisen'schen Kolben. Es ist darauf zu achten, dass der zum Ausspülen verwendete Aether wasserfrei ist; die geringste Spur Feuchtigkeit bewirkt, dass das Oel bei der Vakuumdestillation explosionsartig in die Vorlage geschleudert wird. Nach dem Verdampfen des Aethers beginnt die eigentliche Destillation im Vakuum bei zirka 10—12 mm Druck.

Die Destillation führte ich bei allen Oelen gleichmässig bis zu dem Siedepunkt von 300° bei 10– 12 mm Druck durch. Es ist natürlich ausgeschlossen, für derartige hohe Temperaturen das Erhitzen des Fraktionskolbens im Oelbad vorzunehmen. Ebenfalls ist das direkte Erwärmen auf freier Flamme für eine Vakuumdestillation nicht geeignet.

Mit Vorteil verwendete ich bei meinen Versuchen ein Heissluftbad, welches ich eigens für meine Zwecke anfertigen liess. Letzteres bestand aus einem eisernen Zylinder von ca. 20 cm im Durchmesser und 60 cm Länge; in geeigneter Höhe war innen ein Babo'scher Trichter angebracht, in welchen der Fraktionskolben zu stehen kam. Das Abflussrohr des Kolbens wurde

durch einen dem Zweck entsprechenden Einschnitt in den Eisenzylinder geleitet. Der Eisenzylinder muss genügend mit Asbest isoliert werden. Erhitzt wurde innerhalb des Zylinders mit einem Bunsenbrenner, der unterhalb des Trichters angebracht war. Die Grösse der Flamme ist mit Vorsicht durch eine Klemmschraube zu regulieren.

Die spezifischen Gewichte der einzelnen Fraktionen bestimmte ich mit der Westphal-Sartorius-Wage, bei der Temperatur von 20°.

Von den über 300° siedenden Bestandteilen bestimmte ich das spezifische Gewicht nur bei den flüssigen Destillaten.

Angewandte Substanz 100 gr. Rohöl	Siedepunkt	Fraktion b. 50°		Fraktion 150—300 °		Fraktion über 300 °	
		Ausb.	Sp. G.	Ausb.	Sp. Gw.	Ausb.	Spez. Gew.
Schweröl No. 1	212°			30,5 gr.	0,9050	51 gr.	0,9893
Schweröl „ 2	206°			36,9 „	0,9054	51,6 „	0,9877
Schweröl „ 3	194°			38,75 „	0,9016	47,5 „	0,9850
Leichtöl „ 4	71°	32,7 gr.	0,7840	46;5 „	0,8673	15 „	0,9658
Leichtöl „ 5	61°	17,- „	0,7955	51,35 „	0,8795	28,8 „	0,9757
Leichtöl „ 6	65°	28,4 „	0,7851	47,6 „	0,8612	18,25 „	0,9516
Leichtöl „ 7	78°	23,45 „	0,7933	50,85 „	0,8615	19,9 „	0,9506
Paraffinöl „ 8	84°	26,4 „	0,7966	45,8 „	0,8547	18,8 „	festes Destillat
Paraffinöl „ 9	55°	31,85 „	0,7936	41,85 „	0,8560	23,5 „	„ „
Paraffinöl „ 10	72°	33,05 „	0,7957	44,05 „	0,8426	18,55 „	„ „
Paraffinöl „ 11	81°	14,85 „	0,7965	52,1 „	0,8774	26,8 „	0,9535
Paraffinöl „ 12	91°	23,5 „	0,7994	49,55 „	0,8576	20,08 „	festes Destillat
Paraffinöl „ 13	68°	17,25 „	0,7714	47,75 „	0,8536	28,85 „	„ „
Paraffinöl „ 14	64°	18,85 „	0,7733	45,50 „	0,8543	29,4 „	„ „
Paraffinöl „ 15	64°	16,— „	0,7848	48,68 „	0,8592	28.3 „	„ „

Trotzdem die 15 Rohpetrole Oele gleichen Ursprungs sind, machen sich doch sehr differierende Eigenschaften geltend. Während die Schweröle No. 1—3 einen äusserst hohen Siedepunkt besitzen, liegt letzterer bei den anderen Oelen weit niedriger und schwankt zwischen 55—91°. Die Siedepunkte scheinen in einem gewissen Zusammenhange mit der Tiefe der jeweiligen Lagerstätte zu stehen. Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, stammen die hochsiedenden Schweröle aus einer weit geringeren Tiefe, als die niedrig siedenden Leicht- und Paraffinöle.

Es ist leicht einzusehen, dass von einer Provenienzbestimmung eines Erdöls durch Ermittelung der Siedetemperatur keine Rede sein kann. Schweröl No. 1 und Paraffinöl No. 9 differieren im Siedepunkt um 157°, sind aber trotzdem Oele gleichen Ursprungs.

Höfer gibt in seinem Buche „Das Erdöl und seine Verwandten" II. Auflage, Seite 45, folgende Tabelle über die Siedetemperaturen einiger Erdöle:

Erdöl von	Siedetemperatur °C	Dichte bei 17 °
Pennsylvanien I	82	0,8175
„ II	74	0,8010
Sloboda (Galizien)	90	0,8235
Bibi-Eybat (Buka)	91	0,8590
Balakani (Baku)	105	0,8710
Pechelbronn (Elsass)	135	0,9075
Oelheim (Hannover)	170	0,8990

Im Vergleich hiermit sieden die von mir untersuchten Oele grösstenteils viel niedriger, die Schweröle No. 1—3 dagegen höher. Ich muss annehmen, dass die oben erwähnten Siedepunkte nicht als durchweg massgebend zu betrachten sind. Es ist wenigstens sehr zu bezweifeln, dass z. B. die pennsylvanischen Rohöle I den einheitlichen Siedepunkt von 82° besitzen.

Die Ausbeute bei der Zerlegung in die drei erwähnten Fraktionen, ist eine sehr verschiedene. Alle Oele besitzen jedoch eine reichhaltige Brennölfraktion von 150—300°. Die Ausbeute an den Bestandteilen von 0—150° schwankt zwischen 16—33,05%. Durch die Anwendung der Vakuumdestillation in der vorher besprochenen Weise war es mir möglich, die Ausbeute an über 300° siedenden Bestandteilen zu verdreifachen. Während ich vorher nur eine geringe Menge der hohen Fraktionen erhielt, gelang es mir mit Hilfe der Vakuumdestillation eine Gesamtausbeute an den drei Fraktionen (z. B. bei Oel No. 9) von 97% zu erzielen.

Zum Vergleich mit den von mir ermittelten Resultaten führe ich hier eine Tabelle an über die Ausbeuten an Fraktionen aus verschiedenen Rohölen.[1])

[1]) Nach Krämer und Böttcher, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, Seite 552 (1887).

	bis 150° Benzin	bis 250° Petroleum	bis 300° Solaröl	über 300° Paraffin- u. Schmieröl mit Wasserdampf	Rückstand
I. Erdöl v. Tegernsee	20,04	26,12	14,02	35,01	3,07
II. „ „ Pechelbronn	1,30	16,37	17,07	47,88	16,28
III. „ „ Oelheim	0,74	11,05	9,75	73,91	3,92
IV. „ „ Pennsylvanien	14,34	25,34	13,75	40,99	5,57
V. „ „ West-Galizien	14,21	16,93	12,30	47,58	8,95
VI. „ „ Baku	0,63	21.73	15,55	57,97	4,10

Die bei den Erdölen und den daraus erhaltenen Fraktionen beobachteten spezifischen Gewichte waren:

I.	0,812	0,726	0,782	0,825	0,856
II.	0,888	0,720	0,778	0,824	0,893
III.	0,885	0,750	0,805	0,852	0,900
IV.	0,814	0,725	0,811	0,820	0,850
V.	0,842	0,723	0,786	0,831	0,882
VI.	0,880	0,762	0,811	0,853	0,903.

Bestimmung des Paraffingehaltes.

Die Paraffinbestimmung wurde bei den im Vakuum hergestellten Fraktionen ausgeführt. Zur Ermittelung des Paraffingehaltes benutzte ich die Methode von Zaloziecki[1]).

Zaloziecki verwendet als Lösungsmittel für das Mineralöl Amylalkohol und fällt das Paraffin bei 0°—4° durch das gleiche Volumen Aethylalkohol von 75° Tralles.

10 g. des Destillates wurden in 70 ccm Amylalkohol gelöst, hierauf mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol von 75° Tralles versetzt. Das Paraffin scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise aus. Die Mischung wurde hierauf 12 Stunden bei einer Temperatur unter + 4° aufbewahrt, alsdann in der Kälte filtriert und mit einer gekühlten Mischung von 2 Teilen Amylalkohol und Aethylalkohol (letzterer von 70° Tralles) nachgewaschen.

Das lufttrockene Filter wurde alsdann im Soxhlet mit Aether extrahiert.

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1838, 267, 274. Dengl. Dissertation Karlsruhe 1893, S. 29.

Nach dem Verjagen des Aethers entfernt Zaloziecki den Amylalkohol durch Erwärmen auf 125° während 2 Stunden. Das Paraffin verflüchtigt sich schon merklich bei längerem Erhitzen auf 125°, so dass bemerkenswerte Verluste eintreten.

Zur Entfernung des Amylalkohols ohne hierbei Verluste an Paraffin zu erleiden, verfuhr ich mit Vorteil in folgender Weise. Bei der Extraktion im Soxhletapparat verwendete ich einen Rundkolben von ca. 200 ccm. Inhalt, dessen Gewicht vorher tariert war. Sobald alles Paraffin gelöst ist, wird der Aether auf dem Wasserbade verjagt. Es bleibt alsdann ein Rückstand, von Paraffin vermengt mit Amylalkohol und Wasser. Um diese Beimengungen ohne Verluste an Paraffin fortzuschaffen, eignet sich sehr gut ein längeres Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbade. Bei einem guten Vakuum sind in 15—20 Minuten alle Beimengungen verflüchtigt.

Der Paraffingehalt wird alsdann durch direkte Wägung des Kolbens ermittelt.

Tabelle über den Paraffingehalt der Oele.

		10 gr. Destillat über 300° enthalten gr. Paraffin	Berechnet auf 100 ° Rohöl	Beschaffenheit des Paraffins
Schweröl	No. 1	—	—	—
Schweröl	„ 2	2,87 gr.	14,80 %	dickflüssig
Schweröl	„ 3	2,43 „	11,54%	„
Leichtöl	„ 4	3,52 „	5,28 %	„
Leichtöl	„ 5	3,34 „	9,61 %	„
Leichtöl	„ 6	3,70 „	6,75 %	„
Leichtöl	„ 7	3,64 „	7,24 %	„
Paraffinöl	„ 8	3,07 „	5,77 %	fest
Paraffinöl	„ 9	4,15 „	9,75 %	„
Paraffinöl	„ 10	4,17 „	7,73 %	„
Paraffinöl	„ 11	3,20 „	8,57 %	flüssig
Paraffinöl	„ 12	2,85 „	5,72 %	fest
Paraffinöl	„ 13	4,61 „	13,29 %	„
Paraffinöl	„ 14	4,61 „	13,55 %	„
Paraffinöl	„ 15	4,30 „	12,16 %	„

Ausser Schweröl No. 1 enthalten die Erdöle sehr beträchtliche Mengen Paraffine. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Paraffine selbst sehr verschiedenartig auftreten. Die Proben

No. 8—15, die sogen. Paraffinöle enthalten mit Ausnahme von Oel No. 11 farbloses, festes, krystallisierbares Paraffin, sogen. Hartparaffin. Dagegen sind die Paraffine aller andern Oele bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder dickflüssig, vaselinartig; es sind dieses die Weichparaffine. Die letzteren Oele liefern ein zur Schmierölfabrikation besser geeignetes Material. Die ersteren Oele eignen sich ausser der Verarbeitung auf Petroleum, besonders zur Gewinnung von Hartparaffinen.

Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe.

Von grossem Interesse ist es, einiges über die Natur der in den Erdölen enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu erfahren. Ein Teil der Petrolkohlenwasserstoffe zeigt nun das Verhalten, gegen konzentrierte Salpetersäure respektive Schwefelsäure in der Kälte vollkommen indifferent zu sein, ein anderer löst sich in den genannten Reagentien auf, unter Bildung von Sulfosäuren beziehungsweise Nitrokörpern. Es ist also durch dieses verschiedene Verhalten der Kohlenwasserstoffe ein Mittel gegeben, auf das Vorhandensein dieser oder jener Kohlenwasserstoffe zu schliessen. Bekanntlich enthalten die Petrole namentlich Paraffine $C_n H_{2n+2}$ und Naphtene $C_n H_{2n}$, die sogenannten leichten Kohlenwasserstoffe. Was die schweren Kohlenwasserstoffe anbelangt, so enthalten die niedrig siedenden Fraktionen namentlich Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen und Pseudocumol.

Von diesen Kohlenwasserstoffen werden durch die erwähnten Säuren die aromatischen Körper und die Olefine aufgelöst.

Zur Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe in den vorliegenden Oelen, bediente ich mich des von Krämer[1]) angegebenen Verfahrens.

Krämer verwendete zum Ausschütteln ein an einem Ende zu einer Kugel erweitertes, am andern mit Glasstöpsel verschliessbares graduiertes Rohr. In diesem wurden stets gleiche Volumina Säure und Petrolkohlenwasserstoff tüchtig durchgeschüttelt und dann nach dem Absetzen die von der Säure nicht gelöste Schicht direkt abgelesen.

Die Verwendung von konzentrierter Salpetersäure halte ich

[1]) Verhandlg. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleisses 1889, Heft IX.

nicht für ratsam, wenigstens bei den mir zur Untersuchung vorliegenden Oelen. Die Reaktion war auf Zusatz der Säure so heftig, dass eine genaue Bestimmung ausgeschlossen ist. Dagegen erhielt ich bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure (95prozentiger) sehr gut übereinstimmende Resultate.

Je 20 ccm der betreffenden Fraktion, wurden zweimal mit je 20 ccm Schwefelsäure von 66° Bé, 15 Minuten mit der Maschine geschüttelt. Hierauf fügte ich so viel Schwefelsäure hinzu, bis das Oel in den graduierten Teil aufstieg. Zur völligen Trennung von Oel und Säure muss man zirka eine Stunde absitzen lassen. Die beobachtete Volumdifferenz vor und nach dem Versuche gibt den Gehalt der schweren Kohlenwasserstoffe an, der in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung in Volumprozenten ausgedrückt ist.

Von 100 ccm Oel werden gelöst in Vol. Prozent:

		Fraktion I 0—150 °	Fraktion II 150—300 °	Fraktion III über 300 °
Schwexöl	No. 1		21,00 %	52,25 %
Schweröl	„ 2		23,10 „	74,50 „
Schweröl	„ 3		19,75 „	67,75 „
Leichtöl	„ 4	31,50 %	44,50 „	57,50 „
Leichtöl	„ 5	39,75 „	45,15 „	51,75 „
Leichtöl	„ 6	34,10 „	42,45 „	51,25 „
Leichtöl	„ 7	38,00 „	43,00 „	51,25 „
Paraffinöl	„ 8	43,00 „	38,75 „	festes Destillat
Paraffinöl	„ 7	41,50 „	39,75 „	„ „
Paraffinöl	„ 10	40,75 „	37,25 „	„ „
Paraffinöl	„ 11	40,00 „	46,20 „	52,70 %
Paraffinöl	„ 12	41,50 „	38,25 „	festes Destillat
Paraffinöl	„ 13	23,50 „	31,50 „	„ „
Paraffinöl	„ 14	22,95 „	32,50 „	„ „
Paraffinöl	„ 15	25,75 „	35,30 „	„ „

Der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen nimmt im allgemeinen mit wachsendem Siedepunkt der Fraktion zu. Sehr auffallend ist bei diesen Oelen gegenüber solchen anderen Ursprungs das Vorhandensein einer äusserst grossen Menge der in Schwefelsäure löslichen Teile. Wie die meisten anderen Oele zeigen diese Borneopetroleum im allgemeinen die Tendenz mit steigendem Siedepunkt weiter an schweren Kohlenwasserstoffen

zu sein. Von dieser Regel machen jedoch die Paraffinöle No. 8, No. 9, No. 10 und No. 12 eine Ausnahme, indem bei letzteren mit wachsendem Siedepunkt eine Abnahme der löslichen Bestandteile stattfindet.

Zum Vergleich mit den von mir ermittelten Resultaten, führe ich eine Tabelle nach Krämer und Böttcher an, über den Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen in Erdölen verschiedenen Ursprungs.

Fraktion		Tegernsee	Pechelbronn	Oelheim	Baku
—150 °	Spezif. Gewicht	0,722	0,724	0,763	5
	Volumprozent schwerer Kohlenwasserstoffe	8	10,3	5,5	0,762
—250 °	Spezif. Gewicht	0,785	0,781	0,821	9,5
	Volumprozent schwerer Kohlenwasserstoffe	12	11	17,5	0,805
—300 °	Spezif. Gewicht	0,820	0,829	0,852	0,851
	Volumprozent schwerer Kohlenwasserstoffe	12	16	21,2	13

Bestimmung des Schwefelgehaltes einiger Rohöle.

Die Bestimmung des Schwefels nach der Carius'schen Methode bot grosse Schwierigkeiten. In Anbetracht des äusserst geringen Schwefelgehaltes, ist es notwendig, um eine genaue Bestimmung durchzuführen, mindestens 0,5 gr Rohöl zu oxydieren. Diese Substanzmenge ist für ein gewöhnliches Bombenrohr zu gross, sodass eine Explosion kaum zu vermeiden wäre. Da sich der Schwefel namentlich in den leichtflüchtigen Bestandteilen des Erdöls befinden soll, wäre eine Bestimmung durch Verbrennung mit Soda und chlorsaurem Kali nicht zu empfehlen.

Sehr gut übereinstimmende Resultate erzielte ich durch direkte Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom. Zu dem Zweck verwendete ich ein zirka 100 cm langes Bajonnettrohr,

welches etwa zur Hälfte mit reinem gekörntem Quarz beschickt war. Hinter dem Quarz befindet sich in Richtung der Ausströmöffnung eine 8—10 cm lange Schicht aus platiniertem Asbest oder auch Platinfolie. Die Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas abgewogen. Letzteres wird aldann mit der Oeffnung in Richtung des Gasstromes in die Verbrennungsröhre eingeführt. Damit ein Herausfliessen des Oeles vermieden wird, muss das Röhrchen eine schräge Lage mit der Oeffnung nach oben besitzen.

Nachdem alles vorbereitet, erhitzt man den Quarz am hintern Ende zur Rotglut und lässt einen ganz langsamen Sauerstoffstrom eintreten. Als Vorlage dient ein U-Rohr mit 20-prozentiger Kalilauge gefüllt. Die Erhitzung der Substanz muss mit grösster Vorsicht geschehen, da andernfalls das Oel zu plötzlich verdampft und mit dem Sauerstoff ein explosives Gasgemisch bildet. Es ist sehr ratsam, die Kacheln an der Stelle, wo sich die Substanz befindet, solange aufzulassen, bis nur noch ein kohliger Rückstand vorhanden. Die Temperatur reguliert sich am besten, wenn man, sobald der Quarz zur Rotglut erhitzt ist, mit der Erwärmung allmählich gegen die Substanz vorrückt.

Um ein Zurücksteigen der Gase zu vermeiden, bringt man vorteilhaft kurz nach der Einströmöffnung des Sauerstoffes einen Diffusionsstopfen an.

Die in der Vorlage befindliche Kalilauge wird zum Schluss unter Zusatz von Brom aufgekocht, alsdann nach dem Uebersättigen mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt.

Resultate.

Schweröl No. 1.

angewandte Substanz	=	0,4958 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0052 gr.
gefundener Schwefel	=	0,159 %

Schweröl No. 2.

angewandte Substanz	=	0,4852 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0036 gr.
gefundener Schwefel	=	0,101 %

Leichtöl No. 4.

angewandte Substanz	=	0,4792 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0040 gr.
gefundener Schwefel	=	0,114 %

Leichtöl No. 7.

angewandte Substanz	=	0,4960 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0040 gr.
gefundener Schwefel	=	0,108 %

Leichtöl No. 7.

angewandte Substcnz	=	0,5140 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0046 gr.
gefundener Schwefel	=	0,120 %

Paraffinöl No. 8.

angewandte Substanz	=	0,4972 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0027 gr.
gefundener Schwefel	=	0,074 %

Paraffinöl No. 10.

angewandte Substanz	=	0,5196 gr.
gefundenes Ba SO_4	=	0,0028 gr.
gefundener Schwefel	=	0,073 %

Der Schwefelgehalt dieser Erdöle schwankt zwischen 0,159 und 0,073%.

Vohl[1]) fand bei Untersuchungen zahlreicher Petroleumarten keine frei von Schwefel, und auf Grund seines Befundes spricht er den Satz aus, dass es überhaupt kein Erdöl gebe, welches frei von Schwefel ist. Krämer[2]) findet im rohen Erdöl des Elsass 0,134—0,138%, von Peine (Oelheim) 0,077—0,085% Schwefel. Markownikoff und Ogloblin in einer kaukasischen Erdölsorte nur 0,064%. Engler findet in einem Oelheimer Oel 0,136% Schwefel. Auch in kalifornischem Petroleum hat Peckham Schwefel gefunden. Der höchste Schwefelgehalt wurde von Engler in dem Erdöle der terra di Lavoro (Italien) mit 1,08—1,30% nachgewiesen.[3])

Die hier zum Vergleich angeführte Tabelle stammt aus dem Buch von Rakusin „Untersuchungen des Erdöls und seiner Produkte."

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 216, 47.

[2]) Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses 1885, 296.

[3]) Dingl. Polyt. Journ. 250, 316.

No.	Fundort	Schwefelgehalt Proz.	Analytiker	Bemerkung.
1	Lima	2	Mabery	
2	Grosny	0,321	Lidoff	
3	Grosny	0,13—0,14	Charitschkoff	
4	Petrowsk (kasp. Geb.)	0,378	„	
5	Fergan (transkasp. Geb.)	0,57	„	
6	Baku	0,0276	Engler	
7	Kirgisensteppe	1,87	Peckham	Tiophenartige Verbindungnn.
8	Elsass	0,134 – 0,138	Krämer	
9	Peine (Hannover)	0,077—0,085	„	
10	Terra di Lavore	1,30	Engler	
11	Kanada	0,98	Redvood	
12	Binagady (Kaukasus)	0,41	Nastjukoff	

Bestimmung der freien Säuren und Phenole.

Der Sauerstoff findet sich nach Krämer[1]) in den Petrolen in Form von Phenolen, in minimaler, schwer bestimmbarer Menge und von organischen Säuren. Die letzteren, welche die Zusammensetzung der Oelsäuren zeigen, gehören jedoch auf Grund ihrer abweichenden Eigenschaften einem ganz anderen System an. Auch sind dieselben in den Erdölen in sehr geringer Menge vorhanden und lassen sich nur annähernd genau bestimmen, indem man das Oel mit Normalnatronlauge schüttelt und die unverbrauchte Menge Natronlauge zurücktitriert.

Diese auf den ersten Blick so einfache Operation hat jedoch ihre Schwierigkeiten, die nicht zu unterschätzen sind. Das Oel bildet durch das heftige Schütteln mit der Natron-, respekt. Kalilösung derartige Emulsionen, dass sich das Oel und die wässerige Lösung auch nach mehrtägigem Stehen nicht trennen wollen. Die Emulsionierung ist umso weitgehender, je spezifisch schwerer die Oele sind.

Ueber die Bestimmung der freien Säuren habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt; es ist mir jedoch nicht gelungen, eine gut funktionierende, quantitative Methode auszuarbeiten. Wie

[1]) Verhandlg. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1887, Seite 563.

Krämer[1]) erwähnt, lassen sich die Mengen der Säuren im Erdöl nur annähernd ermitteln.

Zuerst versuchte ich die Oele direkt mit n/10 Kalilauge zu schütteln. Es bildeten sich hierbei, namentlich beim Schwer- und Paraffinöl, Emulsionen von butterartiger Konsistenz. Auch auf Zusatz von konztr. Kochsalzlösung, die eine bessere Scheidung herbeiführen soll, erzielte ich keine genügende Trennung. Dr. Aisinman empfiehlt in seinem Buch „Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie“ S. 393, eine Methode, um in dunklen Oelen den Gehalt an freien Säuren zu konstatieren. Es werden ca. 20 gr. des Oeles in einem mit Glasstopfen versehenen Cylinder mit 50 ccm. absolutem Alkohol tüchtig durchgeschüttelt und dann bis zur völligen Trennung des Oeles vom Alkohol der Ruhe überlassen. Von dem alkoholischen Auszuge werden 25 cm. herauspipettiert und mit alkoholischer Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Der Rest des im Cylinder befindlichen Alkohols wird vom Oel vorsichtig abgegossen und der Prozess nochmals wie oben wiederholt. Die Summe der jedesmal verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge mit 2 multipliziert giebt die gesammte für die Neutralisation verbrauchte Natronlauge an.

Bei Anwendung dieser Methode auf die mir zur Untersuchung vorliegenden Rohöle, wurde der Alkohol beim Extrahieren des betreffenden Oeles stark dunkelbraun gefärbt, sodass ein Farbenumschlag beim Titrieren mit alkoholischer Kalilauge nicht wahrzunehmen war.

Ich versuchte hierauf, die Säuren des Petroleums direkt zu isolieren. Zu diesem Zwecke schüttelte ich 30 gr. Rohöl zweimal mit je 75 ccm. 5 prozentiger Kalilauge zirka 2 Stunden auf der Maschine.

Bei Anwendung dieser konzentrierten Lauge schieden sich Oel und wässerige Lösung, nachdem einige Zeit der Ruhe überlassen, sehr scharf, sodass eine Trennung im Scheidetrichter leicht zu erreichen war. Das Oel wurde noch bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen, die gesamte wässerige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, alsdann mit Schwefel-

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 1887, S. 553.

säure übersättigt und im Wasserdampfstrom destilliert. Die im Petroleum enthaltenen Säuren scheinen jedoch mit Wasserdampf nicht leicht flüchtig zu sein. Nachdem in der beschriebenen Weise ungefähr 800 ccm. überdestilliert waren, gingen noch immer Spuren von Säuren über, was durch Titration bestimmt wurde.

Immerhin zeigen die Resultate einen gewissen Zusammenhang. Ich führe hier die Zahlen an, welche ich durch Titration des Destillates erhielt. Die Ziffern geben den Verbrauch von n/10 Kalilauge auf 30 gr. Rohöl No. 1 an.

Versuch	I.	Auf 30 gr. Rohöl	=	13,20 ccm	n/10	KOH
„	II.	„ 30 gr. „	=	13,45 ccm.	n/10	„
„	III.	„ 30 gr. „	=	9,75 ccm.	n/10	„
„	IV.	„ 30 gr. „	=	9,95 ccm.	n/10	„
„	V.	„ 30 gr. „	=	15,01 ccm	n/10	„
„	VI.	„ 30 gr. „	=	9,65 ccm.	n/10	„
„	VII.	„ 30 gr. „	=	10,20 ccm.	n/10	„

Die am besten übereinstimmenden Resultate erzielte ich durch folgende Methode:

Um eine gute Trennung des Oels von der alkalischen Flüssigkeit zu erzielen, löste ich die jeweilige Menge von 30 gr. Rohöl in 200 ccm. Aether und schüttelte mit einer Mischung von 80 ccm. konzentrierter Kochsalzlösung und 20 ccm. n 10 Kalilösung. Auf diese Weise erzielte ich eine gute und rasche Trennung der ätherischen Petrollösung und der alkalischen Kochsalzlösung, deren Volumen 100 ccm. beträgt. Von der letzteren wurden 25 ccm. heraus pipettiert und mit n/10 Oxalsäure titriert. Der Rest der wässerigen Lösung wird vom Oel getrennt und der Prozess nochmals wie oben wiederholt. Die Summe der jedesmal verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Oxalsäure mit 4 multipliziert gibt die gesamte verbrauchte Menge n/10 Säurelösung an. Die Differenz dieser Zahl von 20 ergibt dann die durch die freien Säuren des Petroleums verbrauchten Kubikmeter n/10 Kalilauge an.

Verbrauchte Menge n/10 Kalilösung auf 30 gr. Rohöl.

I. Leichtöl No. 4.

1.	30 gr. Leichtöl No. 4	=	11,40 ccm.	n/10	KOH	
2.	30 gr. „ „ 4	=	11,23	„	n/10	„
3.	30 gr. „ „ 4	=	10,07	„	n/10	„

4 30 gr. „ „ 4 = 14,77 „ n/10 „
5. 30 gr. „ „ 4 = 9,58 „ n/10 „

II. Schweröl No. 1.

1. 30 gr. Schweröl No. 1 = 7,98 ccm. n/10 KOH
2. 30 gr. „ „ 1 = 7,89 „ n/10 „
3. 30 gr. „ „ 1 = 8,40 „ n/10 „

III. Paraffinöl No. 8.

1. 30 gr. Paraffinöl No. 8 = 9,95 ccm. n/10 KOH
2. 30 gr. „ „ 8 = 10,63 „ n/10 „
3. 30 gr. „ „ 8 = 10,50 „ n/10 „
4. 30 gr. „ „ 8 = 14,25 „ n/10 „

Bestimmungen der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Es wurde bereits vorher durch Ermittlung der in Schwefelsäure löslichen Bestandteile der Nachweis geliefert, dass die Oele gegenüber den Petroleumarten anderen Ursprunges äusserst reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind.

Oel No. 9 wurde zunächst zum Nachweis der letzteren durch die Darstellung der entsprechenden Nitroverbindungen verwendet. Ich schicke voraus, dass ich bei meinen ersten Versuchen den Fehler beging, die Fraktionen in zu weiten Grenzen zu nehmen.

Hierdurch erzielte ich keine genügende Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe und hatte hernach grosse Schwierigkeiten mit der Isolierung einzelner Individuen aus einem Gemisch zahlreicher homologer Nitroverbindungen. Es gelang mir zwar, aus dem Gemenge einzelne Körper zu isolieren, jedoch nur unter grossen Verlusten an Substanz, so dass ich aus den erhaltenen Nitrokörpern keinen Rückschluss auf die ursprünglich im Petroleum enthaltenen Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe machen konnte.

In dem folgenden Abschnitte beschreibe ich zunächst die Darstellung und die weitere Verarbeitung der Nitrokörper aus den Fraktionen von Oel No. 9.

Ich zerlegte das Rohöl durch fraktionierte Destillation in folgende Grenzen:

I. Benzolfraktion 0—95°
II. Toluolfraktion 95—120°
III. Xylolfraktion 120—150°

Durch Nitrierung der Benzolfraktion erhielt ich ziemlich reines Monitro- und Dinitrobenzol. Die Nitroprodukte der anderen Fraktionen stellten jedoch ein Gemenge der verschiedenartigsten Homologen dar.

Zunächst versuchte ich durch die Reduktion und darauffolgende Trennung der erhaltenen Basen zu einzelnen Individuen zu gelangen. Ich kam jedoch bald zu der Ansicht, dass es vorteilhafter und auch praktischer sei, das Gemisch von Nitrokörpern durch Destillation im Vakuum in Fraktionen zu zerlegen und durch nochmalige Nitrierung der letzteren zu den festen gut charakterisierbaren Di- und Trinitroverbindungen zu gelangen. In dieser Weise behandelte ich die Nitrokörper der Toluol- und Xylolfraktion aus Oel No. 9.

Zur Identifizierung von Mesitylen und Naphtalin verwendete ich aus den Rohölen No. 12 und No. 15 die Fraktionen 150—180° respektiv 180—220°. Die Nitrierung dieser Fraktionen sowie die weitere Bearbeitung sind später angegeben.

Der jetzt folgende Teil zerfällt demnach in vier Abschnitte:

I.

Darstellung der aromatischen Nitroverbindungen aus der Benzol-, Toluol- und Xylolfraktion von Oel No. 9.

II.

Versuche über die Reduktion der Nitrokörper aus der Toluolfraktion.

III.

Fraktionierte Vakuumdestillation der Nitrokörper und Darstellung der Di- und Trinitroderivate.

IV.

Nachweis von Mesitylen und Naphtalin.

Abschnitt I.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurde aus dem Oel No. 9 die Fraktion 0—95° hergestellt, von welcher ich aus 1500 gr. Rohöl 68,2 gr. erhielt. Hierzu fügte ich unter Kühlung und Umschütteln ungefähr das doppelte Volumen Nitriergemisch (1,5 Teile Schwefelsäure 66° Bé und 1 Teil Salpetersäure 1,41 spezifisches Gewicht.)

Zur Unterstützung der Reaktion wurde noch zirka ½ Stunde auf zirka 60° erwärmt. Nach dem Erkalten trennte sich das Gemisch in 3 Schichten. Am Boden des Gefässes sammelte sich die Säurelösung an, dann folgte eine gelbe Schicht der flüssigen Nitrokörper und über dieser die farblose Schicht der unveränderten Petrolkohlenwasserstoffe. Die drei Flüssigkeiten wurden im Scheidetrichter getrennt, die Säurelösung im Wasser gegossen und hierauf mit Aether extrahiert. Die unveränderten Petrolkohlenwasserstoffe unterwarf ich einer nochmaligen Nitrierung, löste hierauf sämtliche Nitrokörper in Aether und wusch mit Sodalösung und Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorkalcium und dem Verjagen des Aethers unterwarf ich die Nitroverbindungen einer Destillation im Vakuum.

Vakuumdestillation.

Oelbad	mm	Temp	
160	13	98	erster Tropfen
175	13	110°	Vorlage gewechselt
	13	110—163	ging nichts über, Destillation
193	13	165°	beginnt erst wieder bei 165°
198	13	164—167	sehr konstante Destillation
201	13	170°	Schluss

Bei einem Druck von 13 mm erhielt ich bis 110°= 17,5 gr. Destillat, welches den typischen Geruch des Mononitrobenzols hatte. Von 110° stieg das Thermometer plötzlich auf 164° und von 165—167° ging fast der ganze Rest über. Das anfänglich flüssige Destillat wurde momentan unter Erwärmung fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 68°. Voraussichtlich lag ein Gemisch von

Dinitrobenzol und Dinitrotoluol vor. Durch sehr häufige Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 88—90°. Durch Mischen mit käuflichem Dinitrobenzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Nitrierung der Toluolfraktion aus Oel Nr. 9.

Die aus 1000 gr. Rohöl hergestellte Fraktion 95—124° = 168,75 gr. wurde mit (450 gr. H_2SO_4 + 300 gr. HNO_3 1,41) nitriert und dann in gleicher Weise behandelt, wie bei der Benzolfraktion erwähnt.

Vakuumdestillation der erhaltenen Nitrokörper.

Oelbad	mm	Temp.	
140	14	106	Beginn der Destillation
147	13,5	128	rasche Destillation
163	13	148—52	rasche Destillation
185	13	168	konstante Destillation
197	13	174	Vorlage gewechselt
266	13	179	Schluss, sehr kleiner Rückstand.

Es wurden im ganzen 143,14 gr. Destillat erhalten, welches anscheinend aus einem Gemisch der verschiedenartigsten Nitrokörper bestand.

Abschnitt II.

Reduktion der Nitrokörper aus der Toluolfraktion.

Um in diesem Gemisch, welches höchst wahrscheinlich der Hauptmenge nach aus Mononitrotoluol besteht, die Anwesenheit dieses Körpers zu beweisen, schlug ich zunächst den Weg der Reduktion ein. Ich führte selbige mit Zinn und Salzsäure aus. Von diesen Reagentien brauchte ich weit mehr, als nach der Berechnung notwendig war. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem Gemisch verhältnissmässig viel Dinitrokörper enthalten sind.

Zur Trennung der nicht flüchtigen Diamine von den Monaminen destillierte ich die erhaltenen Basen im Wasserdampfstrom. Die im Destillat enthaltenen Monamine neutralisierte ich mit Schwefelsäure und krystallisierte den, nach dem Verdampfen

des Lösungsmittels sich ausscheidenden Körper aus Alkohol um. Es schied sich ein schwefelsaures Toluidin in schönen seidenglänzenden Nadeln aus.

Eine Schwefelbestimmung ergab = 10,5 % Schwefel, berechnet für schwefelsaures Toluidin = 10,256 % Schwefel.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Bestandteile wurden nach der Extraktion mit Benzol und Verdampfen des letzteren mit überschüssiger konztr. Salzsäure versetzt. Es schied sich in der salzsauren Lösung ein fester Körper aus, sehr wahrscheinlich das Dichlorhydrat eines Toluylendiamins. Durch Behandlung desselben mit Kaliumacetat und Eisessig, bildete sich ein fester Körper von dem Schmelzpunkt 225°, sehr wahrscheinlich ein Acetylderivat des Toluylendiamins. Das 2,4 Diacetyldiamido-1 Methylbenzol besitzt den Smp. 224° [1]).

Abschnitt III.

Fraktionierte Vakuumdestillation der Nitrokörper und Darstellung der Di- und Trinitroderivate.

Wenn es auch glückte, durch die Reduktionsmethode zu einzelnen Individuen zu gelangen, so erachtete ich die Darstellung eines Di- oder Trinitroderivates aus den erhaltenen Mononitroverbindungen für praktischer und zur Identification besser geeignet.

Zu diesem Zwecke zerlegte ich die Nitrokörper aus der Toluolfraktion durch Vakuumdestillation wie folgt: Aus 33 gr. Nitroverbindungen erhielt ich bei 12—12,5 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion	I	97—100°	=	1,5 gr.	
„	II	100—130°	=	9,5 „	
„	III	130—160°	=	0,7 „	
„	IV	160—173°	=	19,7 „	fest
				31,4 gr.	

Die aus der Xylolfraktion 125—150° nach der beschriebenen Weise erhaltenen Nitrokörper wurden ebenfalls durch Vakuumdestillation zerlegt.

Aus 2000 gr. Rohöl No. 9 erhielt ich 192,30 gr. von der Fraktion 125--150°. Von den hieraus dargestellten 143,9 gr. Nitroverbindungen wurden 132 gr. durch Vakuumdestillation in folgende Fraktionen zerlegt:

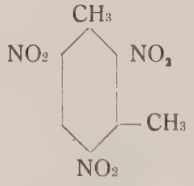
[1]) Ann. 153, 132.

Fraktion I	bis 100 °	=	0,5 gr.	
„ II	100—130 °	=	23,5 „	
„ III	130—160 °	=	44,3 „	
„ IV	160—170 °	=	17,5 „	
„ V	170—173 °	=	25,2 „	fest
„ VI	176—186 °	=	15 „	fest
			126,0 gr.	

Die flüssigen Destillate vereinigte ich mit den entsprechenden Fraktionen der oben erwähnten Verbindungen.

Durch nochmalige Nitrierung der einzelnen Fraktionen suchte ich zu den festen Di- und Trinitroverbindungen zu gelangen.

Durch Behandlung der Fraktion 100—130° mit 75 gr. concentr. Schwefelsäure und 45 gr. Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) schied sich bereits in dem Säuregemisch ein fester Körper aus. Durch Absaugen über Glaswolle und nachheriges Trocknen mittelst eines Tontellers erhielt ich eine weisse Masse. Letztere löste sich teilweise in heissem Alkohol; durch wiederholtes Behandeln der Substanz mit siedendem Alkohol und Filtration in der Wärme, erhielt ich einen in heissem Alkohol leicht löslichen Bestandteil und einen in heissem Alkohol fast unlöslichen Körper. Der Schmelzpunkt des letzteren stieg durch häufigere Krystallisation aus Eisessig auf 182° C, zeigte somit den gleichen Schmelzpunkt wie symmetrisches Trinitroxylol.



Nach dem Mischen mit reinem Trinitroxylol blieb der Schmelzpunkt konstant. Ferner zeigte der Körper die für Trinitroxylol so charakteristische Farbenreaktion. Suspendiert man eine Spur Trinitroxylol in Alkohol und fügt einen Tropfen alkoholische Kalilauge hinzu, so tritt eine intensive Blaufärbung ein.

Auf diese interessante Reaktion wurde ich von Herrn Dr. Demant (Mülhausen, Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse) freundlichst aufmerksam gemacht.

Der in heissem Alkohol lösliche Körper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt wie Dinitrotoluol (70—71°).

Der Schmelzpunkt veränderte sich auch nach dem Mischen der Substanz mit Dinitrotoluol nicht.

Während hier Dinitrotoluol in der Hauptmenge vertreten war, entstand bei der ferneren Nitrierung der Fraktion 130 bis 160° vorzüglich Trinitroxylol. Durch Krystallisation der festen Fraktion 150—170° erhielt ich Dinitrotoluol Smp. (70—71°). Aus der Fraktion 170 173 isolierte ich in geringer Menge Dinitrobenzol von dem Smp. 90—91°.

Abschnitt IV.

Nachweis von Mesitylen und Naphtalin.

Zum Nachweis von Mesitylen destillierte ich aus Erdöl No. 9 die Fraktion 150—180°, wovon ich aus 200 gr. Rohöl 121 gr. erhielt. Durch Nitrierung und Destillation im Vakuum gewann ich hieraus 65 gr. Nitrokörper, die ich bei einer ferneren Destillation durch Explosion verlor.

Aus Rohöl No. 13 stellte ich alsdann die gleiche Fraktion dar und erhielt aus 191 gr. Destillat 109 gr. Nitrokörper. Nach dem Lösen in Aether und Waschen mit Sodalösung etc. unterwarf ich die Nitrokörper einer Destillation im Vakuum.

Oelbad°	mm	Temper.°	
173°	14	120°	Beginn der Destillation
174°	14	139°	rasche Destillation
180°	15	160°	Vorlage gewechselt
205°	14	178°	konstante Destillation
206°	14	180°	Vorlage gewechselt
230°	14	199°	Schluss

Fraktion I. 120—160° (von 120—139° gingen nur einige Tropfen über)

Fraktion	I	erhalten	= 19,1 gr.
„	II	160—180	= 26,9 „
„	III	180—199	= 21,9 „
			67,9 gr.

Durch eine weitere Nitrierung der Fraktion I und der Fraktion III entstand ein Gemisch fester Nitrokörper, deren Schmelzpunkt sehr unscharf war und sich nach jeder Krystallisation veränderte.

Es gelang mir nicht, hieraus einen einheitlichen Körper zu isolieren. Das Gemisch zeigte eine intensive Trinitro-Xylolreaktion.

Die Nitrokörper der Fraktion II = 26,9 gr. löste ich in konzentrierter Schwefelsäure auf und nitrierte durch allmähliches Hinzufügen von konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,48), zur Unterstützung der Reaktion erwärmte ich alsdann noch zirka eine Stunde auf dem Wasserbade. Die sich ausscheidende feste Masse wurde häufiger mit heissem Alkohol extrahiert. Der weitaus grössere, in heissem Alkohol unlösliche Teil hatte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 176°. Da dieser Körper eine intensive Trinitro-Xylolreaktion zeigte, war zu vermuten, dass ein Gemisch vorlag, welches namentlich aus Trinitroxylol und Trinitromesitylen bestand. Diese beiden Körper besitzen in Bezug auf ihre Löslichkeit sehr ähnliche Eigenschaften eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Es gelang mir schliesslich durch häufigere Krystallisation aus Essigsäureanhydrid das Trinitromesitylen in reinem Zustande, von dem Schmelzpunkt 232° C, abzuschneiden. Das aus käuflichem Mesitylen dargestellte Trinitromesitylen zeigte den gleichen Schmelzpunkt; letzterer veränderte sich auch nach dem Mischen beider Substanzen nicht. Unter den im Petroleum vorkommenden Kohlenwasserstoffen ist auch Pseudocumol gefunden worden; es ist mir nicht gelungen, selbiges aus dem Borneopetroleum zu isolieren, trotzdem ist es möglich, dass es

in kleinen Mengen vorhanden ist und dass eine seiner Nitroverbindungen in dem ober erwähnten schwer zu trennenden Gemisch von Nitrokörpern enthalten war.

Naphtalin.

Zur Isolierung von Naphtalin in Form seiner Nitroverbindungen verwendete ich die Fraktion 180—220° aus Rohöl No. 12. Die erhaltenen 200 gr. Fraktion 180—220° wurden mit einem Gemisch von 200 gr. Salpetersäure spezifisches Gewicht 1,41 und 300 gr. Schwefelsäure nitriert. Es entstand eine dickflüssige Masse, die mit nadelförmigen Krystallen vermengt war. Auf Zusatz von wenig Aether löste sich die Schmiere auf und ein fester Körper wurde durch Absaugen isoliert.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol konnte ich einen in heissem Alkohol schwer löslichen Körper von dem Schmelzpunkt 203—206° abschneiden. Nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte dieser Körper den Schmelzpunkt 210—211°, Schmelzpunkt des 1,5 Dinitronaphtalins = 211°.

Der Mischschmelzpunkt dieser Substanzen war ebenfalls 211°.

Der in Alkohol leichter lösliche Körper hatte den Schmelzpunkt 160—162°, der nach langwieriger Umkrystallisation auf 170—171° stieg. Schmelzpunkt des 1,8 Dinitronaphtalins.

Untersuchung einiger Destillate im polarisierten Lichtstrahl.

Die Frage über das optische Drehungsvermögen der Erdöle, ist in neuerer Zeit von grosser Bedeutung für die Entstehungsgeschichte des Petroleums geworden. Durch die Eigenschaft einiger Erdöle, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtstrahles zu drehen vermögen, ist der Beweis erbracht, dass die Abstammung eines solchen Petroleums nur von Organismen sein kann. Ich muss an dieser Stelle auf die Einleitung meiner Arbeit verweisen, wo ich die neueren Ansichten der bedeutendsten Petroleumchemiker, Engler, Walden und Rakusin, über die optisch aktiven Erdöle wiedergebe.

Ich versäumte nicht, auch einige Destillate der mir zur Untersuchung vorliegenden Rohöle einer Prüfung im polarisierten Lichtstrahl zu unterziehen. Die vollkommen undurchsichtigen Rohöle waren natürlich von der Untersuchung ausgeschlossen. Die Drehungen bestimmte ich in einem 100 mm Rohr mit dem Halbschattenapparat von Landor und Lippich. Sämtliche Destillate wurden ohne Verdünnung der Prüfung unterworfen. Bei den sehr hochsiedenden Bestandteilen vollführte ich die Destillation im Vakuum, nach deren Beendigung ich sogleich die optische Untersuchung vornahm. Alle Resultate sind für Natriumlicht in Kreisteilungsgraden sowie in Saccharimetergraden ausgedrückt.

In der Tabelle sind zugleich die Farbenreaktionen erörtert, die ich bei den betreffenden Fraktionen mit Trichloressigsäure erhielt. Ich vollführte die Prüfung auf Cholesterin nach den Angaben von Rakusin[1]). Ein paar Krystalle Trichloressigsäure werden in einem kleinen Probiergläschen geschmolzen und alsdann zu der farblosen Flüssigkeit eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz hinzugefügt.

Nur bei der Fraktion II von den Oelen No. I und II erhielt ich eine deutliche Rosafärbung. Die anderen Fraktionen von niederem Siedepunkt ergaben keine Farbenreaktion, bei den Fraktionen von höherem Siedepunkt trat durchweg eine mehr oder weniger intensive braune Färbung ein. Bemerkenswert ist, dass nur Oele, welche optisch aktiv sind, mit Trichloressigsäure Farbenreaktionen gaben.

Tabelle I.

Bezeichnung des Oeles	Farbe	Rotationskonstante in Kreisteilungsgraden	Rotationskonstante in Saccharimetergraden, 100 Grad Ventzke = 34,68 Kreisteilungen	Choleterinreaktion mit Trichloressigsäure
Oel No. I, Fraktion 212—300 °	schwach gelb	+17' = +0,28°	+0,81 °	deutlich rot
Oel No. I, Fraktion 170—250 ° bei 10 mm	gelb	+12' = +0,20°	+0,57 °	braun

[1]) Chem. Zeitg. 1906, No. 85.

Bezeichnung des Oeles	Farbe	Rotationskonstante in Kreisteilungsgraden	Rotationskonstante in Sacharimetergraden, 100 Grad Ventzke = 34,68 Kreisteilungen	Choleterinreaktion mit Trichloressigsäure
Oel No. II, Fraktion 206—300 °	schwach gelb	+8' = 0,133 °	+ 0,38 °	schwach rot
Oel No. II, Fraktion 160—255 ° bei 11 mm	gelb	+3' = +0,05 °	+ 0,14 °	stark braun
Oel No. III, Fraktion 194—300 °	schwach gelb	+6' = +0,1 °	+ 0,28 °	sehr schwach
Oel No. III, Fraktion 160—250 ° bei 11 mm	strohgelb	+2' = +0,03 °	+ 0,08 °	stark braun
Oel No. VI, Fraktion bis 150 °	farblos	Drehung = 0	Drehung = 0	—
Oel No. VI, Fraktion 150—300 °	farblos	Drehung = 0	Drehung = 0	—
Oel No. VI, Fraktion 160—250 ° bei 10 mm	stark gelb	—8' = —0,133 °	— 0,38 °	braun
Oel No. 11, Fraktion bis 150 °	farblos	Drehung = 0	Drehung = 0	—
Oel No. 11, Fraktion 150 - 300 °	farblos	Drehung = 0	Drehung — 0	braun schwach
Oel No. 11, Fraktion 160—250 ° bei 10 mm Druck	gelb	— 6' = — 0,1 °	— 0,28 °	braun

In seinem Buche „Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte“ führt Rakusin die von ihm ermittelten Rotationskonstanten verschiedener Erdöle an. Zum Vergleich mit den von mir untersuchten Erdölen gebe ich einige der wichtigsten Zahlen wieder.

Rakusin bezieht die Rotationskonstanten grösstenteils auf ein 200 mm Rohr; letztere sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung auf eine Rohrlänge von 100 mm reduziert.

Die Resultate sind in Saccharimetergraden ausgedrückt.

Tabelle II.

Name der Oele, ihre Herkunft etc.	Farbe	Spez. Gew. bei 15° C	Rotationskonstante in in Ventzke-Graden bei einer Rohrlänge von 100 mm.
Helle Produkte aus Bakuer. Erdöl.			
1. Kerosin	farblos	0,8252	+ 0,15°
2. Astralin	Oele ver-	0,8323	+ 0,1°
3. Pyronaphth	schiedenen	0,8622	+ 0,25°
4. Vaselinöl	Farbentons	0,8685	+ 0,5°
Gefärbte Produkte aus Bakuer. Erdöl.			
Spindelöl	strohgelb	0,8985	+ 1,15°
Maschinenöl	orangerot	0,9077	+ 1,8°
Zylideröl (25 pros. Lösung in C_6 G_6	braun	0,9104	+ 1,4°
Helle Produkte aus Grosnyer. Erdöl.			
Petroleumäther		0,6556	+ 0,15°
Benzin	farblos	0,7036	+ 0,10°
Ligroin		0,7385	+ 0,125°
Kerosin		0,8041	+ 0,1°
Fraktionen aus Anapaöl.			
Fraktion bis 125°	farblos	0,7283	+ 0,15°
Fraktion 125—200°	farblos	0,7761	+ 0,1°
Fraktion 200—270°	Stich ins Gelbe	0,8410	+ 0,1°
Pennsylvanische Oele 10 proz. Lös. des Rohöles in C_6 H_6	braun	—	< + 0,2°
Fraktion 80—110°	farblos	0,7225	< + 0,1°
Fraktion 110—200°		0,7744	+ 0,1°
Fraktion 200—250°		0,8140	+ 0,1°
Amerik. Schmieröle der Vacuum Oel-Company			
Viscolite für Ring- und Zwirnspindel	hellgelb	0,8553	+ 0,2°
Elektra (für Motore und Dynamo	weinrot	0,8733	+ 0,1°

Trotzdem die von mir untersuchten Petrole Oele gleichen Ursprungs sind, machen sich auch in ihren optischen Eigenschaften sehr kontrastierende Richtungen geltend. Im Gegensatz zu den rechtsdrehenden Oelen No. 1, 2 und 3 sind die Oele No. 6 und 11 linksdrehend. Bei den Schwerölen No. 1—3 findet mit steigendem Siedepunkt eine Abnahme der Drehung des Lichtstrahles statt. Die Rotationswerte dieser Oele sind im allgemeinen sehr gering, weichen jedoch nicht sehr von dem Drehungsvermögen der aus Rakusins Buch angeführten Erdöle ab. Rotationen von mehreren Graden z. B. 4,2 oder gar 15,21 wie sie von Soltsien und Biot[1]) bei Erdölen oder Produkten derselben ermittelt wurden, gehören höchstwahrscheinlich zu Ausnahmefällen.

Untersuchungen der in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffe.

Zum Nachweis der Caphtene bediente ich mich einer aus dem Rohöl gewonnenen Fraktion bis 180°. Letztere wurde zunächst durch Nitrierung von den aromatischen Körpern befreit, hierauf zur völligen Entfernung der geringsten Spuren aromatischer Verbindungen mehrere Tage mit einem grossen Ueberschuss 100 prozentiger Schwefelsäure geschüttelt.

Das somit gereinigte Destillat wurde unter Anwendung eines Aufsatzes nach Le Bel-Henninger in folgende Fraktionen zerlegt:

I. 0— 95°
II. 95—125°
III. 125—150°
IV. 150—170°

Hierauf folgte eine weitere Zerlegung in folgende Grenzen:

1. 95—105°
2. 105—116°
3. 116—122°
4. 122—132°
5. 132—141°
6. 141—155°
7. 155—165°

[1]) Nach Angaben von Walden, Chem. Ztg. 1906, Nr. 34.

Von der Fraktion 0—95° erhielt ich zu wenig, um eine genaue fraktionierte Destillation durchführen zu können.

Der Uebersicht wegen mögen hier die spez. Gewichte und die Siedepunkte der Naphten- und Paraffinkohlenwasserstoffe angeführt werden.

Nach der Dissertation von L. Dengler, Karlsruhe 1893, L. G.

	Siedepunkt	Spez. Gewichte bei 0°
Heptanaphten $C_7 H_{14}$	100 – 101 °	0,7778 bei 0° 0,7624 (17,5)°
Oktonaphten $C_8 H_{16}$	119 °	0,7649 „ „ 0,7503 (18)°
Isooktonaphten $C_8 H_{16}$	122,5 °	0,7768 „ „ 0,7637 (17-5)°
Nononaphten $C_9 H_{18}$	135—136 °	0,7808 „ „ 0.7652 (20°)°
Dekanaphten $C_{10} H_{20}$	160—162 °	0,795 „ „
Endekanaphten $C_{11} H_{22}$	180—185 °	0,8119 „ „
Dodekanaphten $C_{12} H_{24}$	196,5—197 °	

	Siedepunkt	Spez. Gewichte
Heptane $C_7 H_{16}$	98—99 °	0,6943 (12°) 0,683 (20)°
Oktane $C_8 H_{18}$	124—125 °	0,7148 „ 0,702 „
Nonane $C_9 H_{20}$	150 °	0,6358 „ 0,719 „
Decane $C_{10} H_{22}$	173 °	0,730 bis 20°
Undekan $C_{11} H_{24}$	195 °	
Dodekan $C_{12} H_{26}$	214 °	

In diesen Kohlenwasserstoffen, die frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, liegen zweifellos Gemische von vollkommen hydrierten Ringen, wahrscheinlich Derivaten des Cyklopentans und Cyklohexans (sog. Naphtene), mit gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe vor.

Diese beiden Klassen von Verbindungen gleichen sich bekanntlich in chemischer Beziehung so ausserordentlich, ebenso in Beziehung auf die Siedepunkte, dass eine Trennung bis jetzt noch nicht geglückt ist. —

Es lässt sich dagegen mit Hilfe von physikalischen Methoden nachweisen, ob in einem solchen Gemisch die eine oder die andere Klasse überwiegt. — Denn erstens unterscheiden sich

diese Kohlenwasserstoffe durch ihr spez. Gewicht, indem die wasserstoffreicheren Grenzkohlenwasserstoffe leichter sind als die cyklischen Verbindungen. Ferner brechen die Naphtene das Licht stärker als die Grenzkohlenwasserstoffe.

Heptanaphten.

Zur Identifikation dieses Kohlenwasserstoffes diente die Fraktion 95—105°. Durch eine wiederholt vorgenommene fraktionierte Destillation unter Zuhilfenahme eines Le Bel-Henninger Aufsatzes, wurde die Fraktion 99—102° als wasserhelle, leichte Flüssigkeit ausgeschieden. Das erhaltene Destillat besass einen schwachen, angenehm süsslichen Geruch, sein spezif. Gewicht mittelst Pyknometer bestimmt, war 0,7373 bei 20°. Letzteres dürfte annähernd das arithmetische Mittel der spezif. Gewichte von Heptanaphten und Heptan sein.

Ebenfalls deutet die Analyse darauf hin, dass beide Arten von Kohlenwasserstoffen in ziemlich gleichartiger Menge als Gemisch vorliegen.

Analysenresultate.

Die Elementaranalyse ergab aus

0,1057 gr. Substanz
0,3288 gr. CO_2
0,1444 gr. H_2O

Demnach gefunden
Kohlenstoff = 84,83 %
Wasserstoff = 15,17 %

Berechnet für Heptanaphten
$C_7 H_{14}$ = C = 85,71 %
H = 14,29 %

Berechnet für Heptan
$C_7 H_{16}$ = C = 84 %
H = 16 %

Berechnet als Gemisch
$C_7 H_{14} + C_7 H_{16}$
C = 84,85 %
H = 15,15 %

Oktonaphten.

Die innerhalb der Grenzen 116—123° siedende Fraktion wurde nach der vorher beschriebenen Weise der Destillation unter-

worfen. Eine wiederholte Fraktionierung ergab eine bei 118 bis 121° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,7398 bei 20° Celsius.

Das spez. Gewicht ist in diesem Falle grösser als das Mittel der Dichten von Oktonaphten und Oktan. Demnach enthielte die Fraktion vorwiegend Naphten. Diese Behauptung wird durch die gefundenen Analysenresultate unterstützt.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,1189 gr. Substanz
0,3736 gr. $C O_2$
0,1552 gr. $H_2 O$
Gefunden: 85,70 % C.
14,50 % H.

Berechnet für Oktonaphten
$C_8 H_{16}$ C = 85,71 %
H = 14,29 %

Berechnet für Oktan
$C_8 H_{18}$ C = 84,21 %
H = 15,79 %

Berechnet als Gemisch
$C_8 H_{16} + C_8 H_{18}$ C = 84,96 %
H = 15,03 %

Nononaphten.

Zur Isolierung dieses Kohlenwasserstoffes kam die zwischen 132—141° siedende Fraktion in Verwendung. Mit Hülfe des Le Bel-Henninger Aufsatzes wurde die vermutlich Nononaphten enthaltende Fraktion 134—137° C. isoliert.

Das Destillat war wie die vorherigen Kohlenwasserstoffe eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und zeigte eine Dichte von 0,7495 bei 20° C.

Das spez. Gewicht spricht wieder für ein Gemisch von Naphten- und Paraffinkohlenwasserstoff. Der Gehalt an Kohlenstoff stimmt für $C_9 H_{20}$ = Nonan — die Wasserstoffmenge mit 14,59 respekt. 14,83% ist jedoch für $C_9 H_{20}$ zu gering.

Die Elementaranalyse ergab:

Analyse I	Analyse II
0,1312 gr. Substanz	0,1389 gr. Substanz
0,4058 gr. C O_2	0,4288 gr. C O_2
0,1724 gr. H_2 O	0,1854 gr. H_2 O
Gefunden:	Gefunden
Kohlenstoff = 84,35 %	Kohlenstoff = 84,19 %
Wasserstoff = 14,599 %	Wasserstoff = 14,83 %

Berechnet für Nononaphten:

C_9 H_{18} = C = 85,71 %
H = 15,62 %

Berechnet für das Gemisch:

C_9 H_{18} + C_9 H_{20}
C = 85,045 %
H = 14,955 %

Dekanaphten.

Aus den zwischen 155—165° siedenden Teilen wurde ein Kohlenwasserstoff fraktioniert, der bei 159—162° überging. Das spezifische Gewicht betrug = 0,7612 bei 20° Celsius.

Das spez. Gewicht zeigt hier wiederum das Mittel der Dichten von Dekanaphten und Dekan. In diesem Falle gibt auch die Analyse mit auffallender Genauigkeit die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches an.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1118 gr. Substanz
0,3488 gr. C O_2
0,1490 gr. H_2 O

Demnach gefunden:

Kohlenstoff = 85,08 %
Wasserstoff = 14,803 %

Zusammensetzung berechnet für Dekanaphten

C_{10} H_{20} = C = 85,71 %
H = 14,79 %

Berechnet für Dekan:

C_{10} H_{22} = C = 84,50 %
H = 15,49 %

Berechnet für das Gemisch:

C_{10} H_{20} + C_{10} H_{22}
C = 85,10 %
H = 14,89 %

Zusammenfassung der Resultate.

I. Destillation.

Zuerst erfolgte die Zerlegung der Erdöle durch Destillation und zwar bis 300° bei normalem Atmosphärendruck. Eine besondere Verbesserung ist die Destillation der höher siedenden Teile ab 300° unter vermindertem Druck. Durch Anwendung eines Heissluftbades, welches ich für meine Zwecke anfertigen liess, gelang es mir, die Destillation bis zu einer Temperatur von 300° bei 10—12 mm Druck durchzuführen und hierdurch die Ausbeute an Gesamtdestillate bis zu 97% zu steigern.

II. Paraffinbestimmung.

In den über 300° siedenden Bestandteilen der Erdöle, ermittelte ich den Paraffingehalt, wobei ich das Verfahren wesentlich verbessern konnte. Die hierbei in Anwendung kommende Methode von Zaloziecki entfernt aus einem Gemisch von Paraffin und Amylalkohol den letzteren durch Erwärmung auf 125° während 2 Stunden. Das Paraffin verflüchtigt sich jedoch schon merklich bei längerem Erhitzen auf 125°, sodass bemerkenswerte Verluste eintreten. Zur Entfernung des Amylalkohols, ohne hierbei Verluste an Paraffin zu erleiden, eignet sich sehr gut ein längeres Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbade.

III. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe.

Ich bestimmte nach einer Methode von Krämer die in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Bestandteile der einzelnen Fraktionen.

IV. Bestimmung des Schwefels.

Eine Bestimmung des Schwefels im Bombenrohr nach Carius, ist in Anbetracht des äusserst geringen Schwefelgehaltes, wodurch eine zu grosse Substanzmenge der Oxydation unterzogen werden musste, nicht auszuführen.

Da sich der Schwefel namentlich in den leicht flüchtigen Bestandteilen des Erdöls befinden soll, wäre eine Verbrennung mit Soda und chlorsaurem Kali nicht zu empfehlen.

Sehr gut übereinstimmende Resultate erzielte ich nach der auf Seite 39 beschriebenen von mir neu eingeführten Methode der direkten Verbrennung im Sauerstoffstrom.

V. Bestimmung der freien Säuren und Phenole.

Ueber die Bestimmung der freien Säuren habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt; es ist mir jedoch nicht gelungen, eine gut funktionierende quantitative Methode auszuarbeiten.

VI. Untersuchungen über die einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zunächst stellte ich aus Oel No. 9 einige Nitroverbindungen dar. Da ich die Fraktionen in zu weiten Grenzen nahm, erzielte ich keine genügende Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe und hatte hernach grosse Schwierigkeiten mit der Isolierung einzelner Individuen aus einem Gemisch zahlreicher homologer Nitroverbindungen. Auch die Reduktion dieser Nitroverbindungen und spätere Versuche zur Trennung der erhaltenen Basen führten nicht zum Ziele.

Erst durch eine häufigere fraktionierte Destillation der erhaltenen Mononitroverbindungen im Vakuum und nochmalige Nitrierung der einzelnen Fraktionen, gelang mir die Isolierung der festen gut charakterisierbaren Di- und Trinitroverbindungen.

Z. B. m. Dinitrobenzol
1. 2. 4 Dinitrotoluol
sym. Trinitroxylol
Trinitromesitylen
1. 5. Dinitronaphtalin.

Die diesen Nitroverbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe waren also alle in den Erdölen von Sanga Sanga enthalten.

VII. Untersuchung einiger Destillate im polarisierten Lichtstrahl.

Für die Hypothese der Entstehung des Erdöls ist die vor 2 Jahren gemachte Entdeckung, dass fast alle Oele aus den verschiedenen Erdteilen das polarisierte Licht ablenken, von grosser Wichtigkeit.

In sämtlichen untersuchten Oelproben war eine optisch aktive Fraktion enthalten. Auffällig ist die Erscheinung, dass die Oele teilweise rechts- und teilweise linksdrehend sind, trotzdem es sich um Oele gleichen Ursprungs handelt.

VIII. Untersuchungen über die in Schwefelsäure unlöslichen Bestandteile.

Die erhaltenen Analysenresultate, sowie die spez. Gew. der einzelnen Fraktionen sprechen dafür, dass die in Schwefelsäure unlöslichen Bestandteile der vorliegenden Erdöle, aus einem Gemenge von Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen.

VITA.

Ich, Hugo Erich Scheele, wurde am 7. September 1883 zu Bremen geboren, als Sohn des Rentiers Friedrich Wilhem Scheele und der Minna Scheele, geb. Arens. Nach Absolvierung der Realschule in der Altstadt zu Bremen, besuchte ich die königl. Techn. Hochschule zu Hannover, woselbst ich innerhalb der Jahre 1901 bis 1905 das Vorexamen, sowie die Diplom-Fachprüfung mit Erfolg ablegte.

Im Wintersemester 1905 — 1906 wurde ich an der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert. Unter Leitung von Professor Dr. H. Rupe, wurde die vorliegende Arbeit während der 4 letzten Semester ausgeführt.

Ich hörte Vorlesungen folgender Herren Professoren:

In Hannover: Troske, Dietevici, Seubert, Rinne, Rodenberg, Klein, Behrend, Ost, Precht, Eschweiler, v. Roessler.

In Basel: Nietzki Rupe, Schmidt.